PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

S. Erk und W. Holzmüller, Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und thermischer Beanspruchung von Kunstharzen. Mit Tafel X. S. 535.

F. Heidenreich und R. Jaeger, Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen. S. 541.

H. Nöldge, Über das Kupferoxydul und den Kupferoxydulgleichrichter. S. 546.

S. Arrhenius, Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin. S. 559.

Besprechungen:

E. Hamanke, Physik des Alltags. S. 564.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. S. 565.

H. Neuber, Kerbspannungslehre. S. 565.

C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 3. Band. II. Teil. Quantentheorie. S. 566.

Nachrichten. S. 566.

ABHANDLUNGEN

Nachwirkungserscheinungen bei mechanischer und thermischer Beanspruchung von Kunstharzen

Von S. Erk und W. Holzmüller

Mit Tafel X

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

1. Aufgabestellung

Es ist bekannt, daß die unter dem Sammelbegriff „Gläser" (unterkühlte Flüssigkeiten) zusammengefaßten Stoffe in einem Temperaturgebiet, in dem wir einen allmählichen Übergang von einem festen, spröden Zustand über einen viskosen, teigartigen zu einem flüssigen beobachten, deutliche Nachwirkungserscheinungen zeigen. Diese beruhen darauf, daß die Moleküle im glasigen Zustand nicht wie im kristallinen starr gebunden sind und dann nur Schwingungen und Rotationsbewegungen ausführen können, sondern daß auch Translationsbewegungen möglich sind. In derartigen Stoffen gleichen sich elastische Spannungen allmählich aus, und kleine Kräfte hinterlassen nach langen Wirkungszeiten dauernde Verformungen.

Die Kunstharze, die ihrer Struktur nach auch zu den Gläsern gehören, sind in experimenteller Beziehung besonders geeignet für die Untersuchung derartiger Erscheinungen, weil ihre Transformationstemperatur verhältnismäßig niedrig ist, also der Messung bequem zugänglich, oder mit anderen Worten, weil ihr Verformungswiderstand bei mäßigen Temperaturen verhältnismäßig gering ist. Außerdem dürfen wir erwarten, daß mit Rücksicht auf die Größe und Bauart der Moleküle gerade Kunstharze eine besonders starke Zeitabhängigkeit gegenüber physikalischen Beanspruchungen erkennen lassen, da wir die langsame Umlagerung der Moleküle in den durch den experimentellen Eingriff geschaffenen neuen Gleichgewichtszustand als Ursache der Nachwirkungserscheinungen anzusehen haben.

Die folgende Arbeit soll den Anfang einer planmäßigen Untersuchung über das Verhalten der Kunstharze gegenüber mechanischen und thermischen Beanspruchungen bilden, wobei im Gegensatz zu den bisher üblichen „Einpunktprüfverfahren"[1]) von vornherein die Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen weitgehend ausgeschaltet werden soll. Als Meßverfahren wählten wir die Bestimmung der „Härte" und untersuchten die Eindringtiefe verschiedener Versuchskörper bei verschiedenen Belastungen und verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zeit. Die Ergebnisse werden, soweit sie vorwiegend technische Bedeutung haben, an anderer Stelle veröffentlicht[2]). Hier sollen im allgemeinen nur die zeitabhängigen Vorgänge behandelt werden.

2. Versuchsverfahren

Die verwendete Kugeldruckpresse von Schopper, Leipzig, zeigen die Abb. 1 und 2. Die Last P_1 (Abb. 2) drückt einen Stempel *St*, an dessen unterem Ende der Eindruckkörper *K*

1) A. Schob, Plastische Massen, **7**, 144, 1937.
2) S. Erk und W. Holzmüller, Kunststoffe, **28**, 109, 1938.

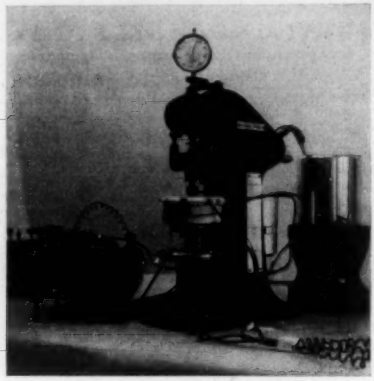

Abb. 1. Versuchseinrichtung.

befestigt ist, um einen gewissen Betrag s in die Probe hinein. Die Meßuhr U ist unmittelbar mit dem Stempel verbunden und mißt die Eindrucktiefe s auf 0,01 mm genau. Ein Hebel ermöglicht es, die Last P_1 stoßfrei auf den Stempel aufzulegen und abzuheben. Wenn der Stempel entlastet ist, ruht auf der Probe nur das Gewicht des Stempels und eine geringe Belastung durch die Feder der Meßuhr U, zusammen etwa 170 g, also rund 3 Promille der von uns meist verwendeten Last von 50 kg. Als Eindruckkörper verwendeten wir Kugeln von 2,5 und 5 mm Durchmesser oder einen Kegel mit einem Öffnungswinkel von 136°.

Für die Untersuchungen bei höheren Temperaturen diente der in Abb. 1 im Lichtbild und in Abb. 3 im Schnitt dargestellte Heizkörper. Der Eindruckkörper e war zur Vermeidung der Wärmeableitung im allgemeinen durch einen Luftspalt von 4—5 mm Dicke von dem Druckstempel getrennt. Nur unmittelbar vor und während der Messung wurde der Heizkörper durch die Spindel f des Preßtisches g mit dem Stempel St in Berührung gebracht. Dadurch wurde erreicht, daß Druckkörper e und Probe l sehr angenähert gleiche Temperatur besaßen und keine Fälschungen der Ergebnisse eintraten, die bei einem wesentlichen Temperaturunterschied zwischen Probe und Druckkörper unvermeidlich sind. Durch die 3 Thermoelemente i_1, i_2 und i_3 konnten wir den Temperaturverlauf überwachen und Deckel- und Bodenheizung m auf gleichmäßige Erwärmung einstellen. Vor Beginn der Versuche stellten wir die elastische Formänderung der Presse bei Belastung fest, die auch ohne den Heizkörper so beträchtlich ist (0,05 mm),

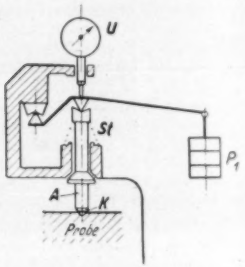

Abb. 2. Schematische Darstellung des Härteprüfers. St = Stempel. K = Eindruckkörper. U = Meßuhr. P_1 = Last. A = Ansatzstück.

daß sie nicht vernachlässigt werden darf. Sie ist im folgenden bei allen Angaben für Messungen unter Last bereits abgezogen.

3. Versuchsergebnisse

a) Elastische und fließende Formänderung. Bei Messung der Eindrucktiefe einer

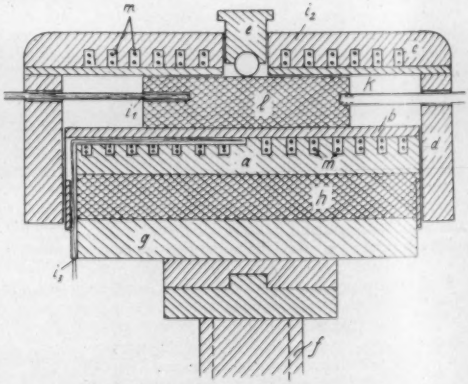

Abb. 3. Schnitt durch den Heizkörper.
a = Heizkörper. b = Abschlußplatte. c = Deckelheizkörper. d = Schutzring. e = Eindruckkörper. f = Spindel. g = Tisch der Kugeldruckpresse. h = Mykalexplatte als Wärmeschutz. i_1, i_2, i_3 = Thermoelemente. k = Stift zur Führung des Probekörpers. l = Probekörper. m = asbestisolierte Heizdrähte.

Kugel, eines Kegels oder einer Pyramide unter Last wird sich immer das Ergebnis aus einer elastischen und einer fließenden Formänderung zusammensetzen. Dabei verstehen wir unter elastischen Verformungen stets solche, bei denen die Abstände der einzelnen Moleküle nur um so geringe Beträge verändert sind, daß die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte diese nach Beseitigung der Verformungskräfte wieder an ihre alte Stellung bringen. Die Vergrößerung oder Verkleinerung der Abstände nach den drei Koordinatenachsen wird im allgemeinen verschieden sein. Sie kann wegen der Existenz der Elastizitätsgrenze niemals groß werden; wir verstehen also unter einer elastischen Verformung eine Transformation

$$X = (1 + \alpha)x\,, \quad Y = (1 + \beta)y\,,$$
$$Z = (1 + \gamma)z\,,$$

wobei die Koeffizienten α, β, γ klein sind und mit Elastizitätsmodul, Kompressibilitätskoeffizienten und der einwirkenden Kraft zusammenhängen. Unter einer fließenden Verformung wollen wir dagegen eine Veränderung verstehen, bei der die Translationsbewegung des betrachteten Moleküls so groß ist, daß die zwischen diesem und seinen ursprünglichen Nachbarn bestehenden Kräfte eine Rückbewegung nicht mehr ermöglichen können.

Die Transformationsgleichungen der fließenden Verformung werden uns durch die Gesetze der Hydrodynamik gegeben, wobei jedoch zu beachten ist, daß von einer Inkompressibilität des Materials, das heißt von einer Voraussetzung, die bei den meisten hydrodynamischen Beziehungen gilt, keine Rede sein kann. Es werden also bei unseren Versuchen stets elastische und fließende[1]) Verformungen in verwickelter Weise zusammenwirken.

Während in unmittelbarer Nähe des Eindringkörpers die Materialbeanspruchungen so groß sind, daß die Elastizitätsgrenze sehr schnell überschritten wird und eine fließende Verformung eintritt, wird in hinreichender Entfernung vom Eindringkörper sich die Belastung auf eine größere Fläche verteilen. Die spezifische Belastung wird dann so klein sein, daß zunächst nur eine elastische Verformung bestehen kann. Wirkt jedoch diese elastische Spannung hinreichend lang, dann werden wir bei Kunstharzen und Gläsern auch hier Fließbewegungen feststellen.

1) Das für „fließend" häufig gebrauchte Wort „plastisch" setzt das Bestehen eines Schwellwertes der Spannung voraus („Fließgrenze"), der zur Einleitung einer Fließbewegung überschritten werden muß. Plastisches Fließen ist im allgemeinen gegeben bei kristalliner Struktur, oder wenn zwischen den einzelnen Molekülverbänden Bindungskräfte bestehen.

Für die Technik sind die obigen Betrachtungen von außerordentlicher Bedeutung, beruht doch hierauf die Bestimmung und Definition der Härte. Während Hertz für die Bestimmung der Härte ausschließlich elastische Eigenschaften mißt und seine Theorie auf dem Grenzwert der Verformung bei Erreichung der Elastizitätsgrenze aufbaut, bestimmen Brinell und Rockwell die Härte auf Grund der bleibenden Verformung. Die gesamte Technik, soweit es sich um Metalluntersuchungen handelt, hat sich dieser letzteren Auffassung angeschlossen. Deshalb ist zu erwägen, ob auch bei der Untersuchung von Kunstharzen anstatt der bisher auf der Messung der Gesamtverformung beruhenden Härtebestimmung nur der bleibende Anteil der Verformung der Härtedefinition zugrunde gelegt werden soll. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, mit Metalluntersuchungen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Die praktische Auswirkung der verschiedenen Härteberechnung ist sehr beträchtlich. Bei Phenolharzen (z. B. Typ M, O, S, T) beträgt der elastische Anteil der Kugeleindrucktiefe etwa 80 Proz. der Gesamtverformung, bei Bitumenpreßmassen (Typ 8 u. 4) ist er kleiner, beträgt aber immerhin noch etwa 50 Proz., gemessen jeweils 60 Sekunden nach Be- und Entlastung[1]). Daraus ergibt sich z. B., daß die Kugeldruckhärte des von uns untersuchten Harnstoffharzes Typ K 18 kg/mm² beträgt, wenn man die Gesamtverformung zugrunde legt, dagegen 114 kg/mm², wenn man den elastischen Anteil der Verformung ausschaltet.

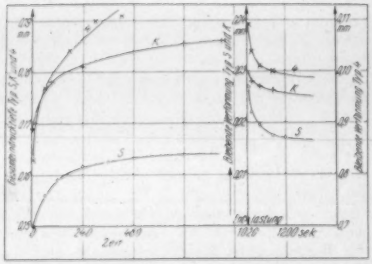

Abb. 4. Verformungsvorgang als Funktion der Zeit. Typ 4, *K*, *S*.

b) Zeitabhängigkeit der Verformung. In Abb. 4 ist das zeitliche Eindringen einer Kugel von 5 mm Durchmesser bei einer Belastung von 50 kg für einige der untersuchten Stoffe dargestellt. Bei der Betrachtung der Abb. 4 ist zu

1) S. Erk und W. Holzmüller, a. a. O.

beachten, daß der Nullpunkt der Ordinate unterdrückt wurde, die Kurven also überhöht erscheinen. So beträgt die Zunahme der Eindringtiefe bei Typ S (Phenolharz mit Holzmehl als Füllstoff) in der Zeit von 60–960 Sekunden nach Belastung 5 Proz. der Gesamtverformung. Wir beobachteten bei einer Reihe weiterer Harze mit einem Kegel als Eindringkörper ebenfalls eine Zunahme der Gesamtverformung von etwa 3 bis 5 Proz. bei einer Belastungszeit von 120 Sekunden gegenüber einer Belastungszeit von 60 Sekunden. In Abb. 4 ist auch der Rückgang der Verformung unmittelbar nach Entlastung eingezeichnet. Wir erkennen deutlich die durch die verbliebenen elastischen Spannungen hervorgerufene Rückformung. Auch hier ist zu beachten, daß für Typ 4 (Bitumen mit Asbest und anorganischem Füllstoff) der Nullpunkt der Ordinate unterdrückt wurde und somit die Gesamtrückformung für dieses Material etwa 10 Proz. beträgt, während die Gesamtrückformung für Typ S trotz des scheinbar ganz gleichen Kurvenverlaufes 35 Proz. beträgt. Während die elastische Verformung an sich zeitunabhängig ist, vergrößert sich die fließende Verformung mit der Dauer der Belastungszeit. Da durch das Wegfließen des Materials unter dem Eindringkörper die beanspruchte Fläche vergrößert und der Flächendruck verkleinert wird, werden auch elastische Verformungen eine zeitliche Änderung erleiden. Wir haben zunächst ein technisches Kunstharz ohne Füllstoff (Polymethakrylsäureester) mit einem Kegel von 136° Öffnungswinkel und 50 kg Last bei verschiedenen Belastungszeiten untersucht, die Gesamtverformung und die Verformung nach der Entlastung gemessen. Dabei ergibt sich als elastische Verformung zunächst die Differenz der Kegeleindringtiefe unmittelbar vor und unmittelbar nach Entlastung. Wie Kurve 1 in Abb. 5 zeigt, nimmt diese Größe langsam ab mit zunehmender Dauer der vorhergehenden Belastungszeit. Bei dieser sofort erfolgenden Formänderung gleicht sich nur ein Teil der elastischen Spannungen aus. Der zurückbleibende Anteil der elastischen Spannungen im Innern des Versuchskörpers wird nach der Entlastung ein Zurückfließen des Materials verursachen und bei niedriger Temperatur in langer Zeit, bei Erwärmung (Verringerung der die Moleküle bindenden Kräfte) in kürzerer Zeit den zurückbleibenden Eindruck verkleinern. Wenn keine Fließgrenze besteht, muß der gesamte Eindruck verschwinden, soweit nicht spannungsfreie Formänderungen (z. B. ein Randwulst) des Versuchskörpers nahe der Eindruckstelle entstanden sind. Wir haben dieses Rückfließen durch Messung der Eindrucktiefe zu verschiedenen Zeiten nach der Entlastung bestimmt und in Abb. 5 als Kurve 2, 3, 4 dargestellt, und zwar werden in Kurve 2 die Werte dargestellt, die sofort nach Entlastung, in Kurve 3 dagegen diejenigen, welche 10 Sekunden, und in Kurve 4 diejenigen, welche 60 Sekunden nach Entlastung gemessen wurden. Aus Abb. 5 ergibt sich die praktische Schlußfolgerung, daß man auch bei der Messung der bleibenden Verformung im entlasteten Zustand die Dauer der vorhergehenden Belastung berücksichtigen muß.

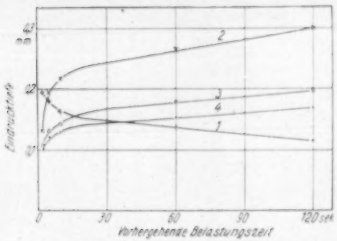

Abb. 5. Abhängigkeit der Eindrucktiefe von der vorhergehenden Belastungszeit.
Kurve 1: Unterschied zwischen Gesamteindrucktiefe und Eindrucktiefe unmittelbar nach Entlastung. Kurve 2: Eindrucktiefe nach Entlastung. Kurve 3: Eindrucktiefe 10 sec nach Entlastung. Kurve 4: Eindrucktiefe 60 sec nach Entlastung.

c) Abhängigkeit des Rückfließens von der Temperatur. Die nach Entlastung noch zurückbleibenden Spannungen wurden an zwei Teilen eines Probestabes aus Polymethakrylsäureester (Plexiglas) untersucht, die jeweils 540 Sekunden mit einem Stahlkegel von 136° Öffnungswinkel und 50 kg belastet worden waren. Während

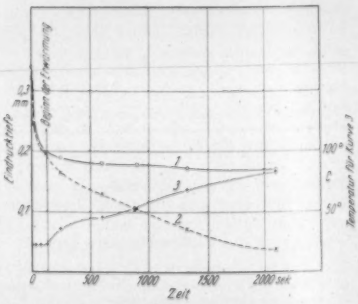

Abb. 6. Rückgang der Verformung mit und ohne Erwärmung.
Kurve 1: Bei Zimmertemperatur. Kurve 2: Bei dem durch Kurve 3 angegebenen Verlauf der Erwärmung.

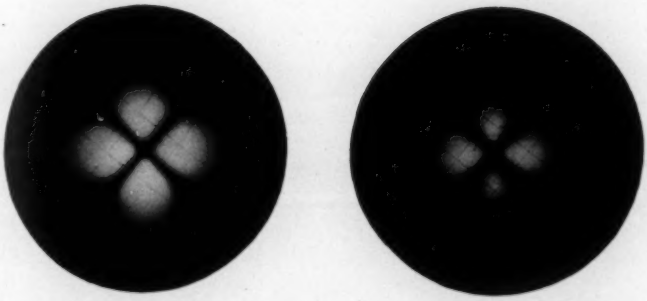

Abb. 7. Spannungsbild der Eindruckstelle im polarisierten Licht (links: unmittelbar nach dem Versuch; rechts nach einstündiger Erwärmung bis auf 83° C). Vergrößerung 11fach.

für das eine Stück die zeitliche Abhängigkeit der Eindrucktiefe nach Entlastung bei Zimmertemperatur gemessen wurde (Abb. 6, Kurve 1), haben wir die andere Probe mit unserem eingangs beschriebenen Heizkörper erwärmt (Abb. 6, Kurve 2). Dabei nimmt der Verformungswiderstand des Materials ab (vgl. Abschnitt d) und vorhandene elastische Spannungen gleichen sich schneller aus. In Abb. 6 haben wir außer der zeitlichen Abhängigkeit der Eindrucktiefe bei beiden Versuchen noch den Verlauf der Temperatur bei dem zweiten Versuch als Kurve 3 eingezeichnet. Der Unterschied der Kurven 1 und 2 gibt uns den durch Erwärmung ermöglichten Ausgleich der elastischen Spannung, die sogenannte „Thermorückfederung" an. Nach Abschluß dieser Versuche haben wir die noch verbleibenden elastischen Spannungen im Nörrenbergschen Polarisationsmikroskop untersucht und photographiert. Wir erkennen aus Abb. 7 deutlich, daß die verbleibenden elastischen Spannungen nach Erwärmung auf 83° sehr erheblich zurückgegangen sind. Nachdem das Versuchsstück 26 Stunden auf 100° gehalten wurde, war die Spannung so weit verschwunden, daß sie im Polarisationsmikroskop nicht mehr sichtbar war.

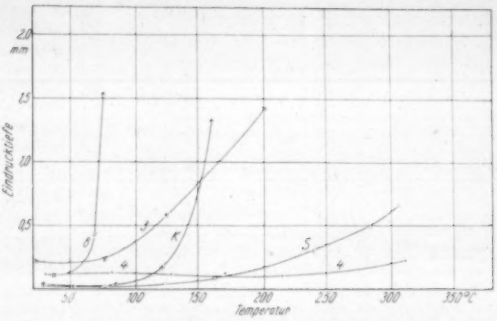

Abb. 8. Kugeleindrucktiefe in Abhängigkeit von der Temperatur (Typ 8, K, 3, S, 4).

d) Abhängigkeit des Verformungswiderstandes von der Temperatur. Unter den untersuchten Preßstofftypen sind zwei Gruppen mit ganz verschiedener Temperaturabhängigkeit erkennbar. Bei den Stoffen der einen Gruppe (Abb. 8) nimmt die Eindrucktiefe mit steigender Temperatur ständig zu. Diese Zunahme kann bei tieferen oder höheren Temperaturen einsetzen (z. B. Typ 3 und 8 [Bitumenpreßmassen] bei 60°, Typ K [Harnstoffharz] bei 80°, Typ S [Phenolharz] bei 150°, Typ 4 [Bitumen mit Asbest] bei 250°); sie kann in einem kleinen Temperaturbereich bis zum Erweichen des Preßstoffes führen (Typ 8) oder nur langsam mit wachsender Temperatur ansteigen (Typ S und 4). Die Zunahme der Kugeleindrucktiefe erfolgt fast ausschließlich zu Lasten der bleibenden Verformung. Der Anteil der elastischen Verformung ist nur im geringen Maße temperaturabhängig.

Die untersuchten Stäbe der Typen 1, O, M und T (Phenolharze mit organischen oder anorganischen Füllstoffen) zeigten dagegen ein grundsätzlich anderes Verhalten (Abb. 9). Nach einem Anstieg der Kurven ähnlich dem in Abb. 8 gezeigten sinkt die Eindrucktiefe nach Überschreiten eines Maximums mit weitersteigender Temperatur, erreicht einen Kleinstwert und steigt dann wieder an. Als Ursache dieser Nachhärtung muß man wohl eine neu einsetzende Polymerisation bzw. Kondensation der bei der Herstellung in der Preßform nicht völlig durchgehärteten Proben annehmen. Es ist deshalb nicht notwendig, daß alle Preßstücke dieser Typen die gleiche Erscheinung zeigen. Längere Preßdauer oder dünnere Materialstärke können schon von Anfang an eine weitgehende Durchhärtung des Materials bedingen. Bei der Nachhärtung treten in geringen Mengen gasförmige Zersetzungsprodukte auf, die bei weiterer Steigerung der Temperatur den homogenen Zusammenhang des Kunststoffes auflockern und die vorher glattgeschliffene Oberfläche blasig und uneben erscheinen lassen. Die Abb. 9 zeigt, daß

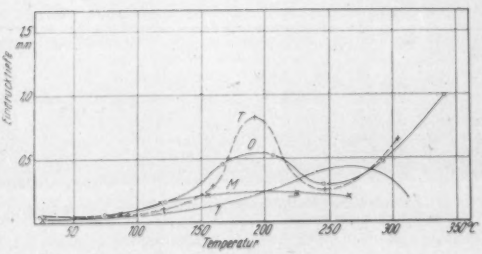

Abb. 9. Kugeleindrucktiefe in Abhängigkeit von der Temperatur (Typ T, O, M, 1).

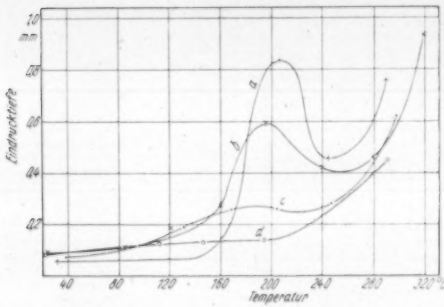

Abb. 10. Kugeleindrucktiefe in Abhängigkeit von Temperatur und Erwärmungsgeschwindigkeit bei Typ T.
Kurve a: Zeitlicher Abstand zweier Meßpunkte 4 Min.[1])
Kurve b: „ „ „ „ 6 „
Kurve c: „ „ „ „ 15 „
Kurve d: „ „ „ „ 60 „

man durch Messung der Kugeldruckhärte bei verschiedenen Temperaturen (Kegel oder Pyramide als Druckkörper liefern gleichwertige Ergebnisse) Aufschluß erhalten kann über den Polymerisationsgrad der Versuchskörper. Dieses Verfahren ist besonders für Abnahmeprüfungen und Betriebsüberwachung in Industrielaboratorien geeignet, da es bereits nach kurzen Anheiz- und Meßzeiten Unterschiede im Polymerisationsgrad deutlich erkennen läßt.

Wir vermuteten, daß die Nachhärtung nicht erst bei 200–250° eintritt, sondern mit entsprechend langsamerem Verlauf bereits bei niedrigeren Temperaturen. Deshalb führten wir an einem Stab vom Typ T Versuche durch, um die Abhängigkeit der Verformungseigenschaften von der Anheizgeschwindigkeit zu erkennen (Abb. 10). Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Meßpunkten beträgt 4 Minuten bei Kurve *a*[1]), 6 Minuten bei Kurve *b*, 15 Minuten bei Kurve *c* und 60 Minuten bei Kurve *d*. Die bleibende Verformung ist jeweils 60 Sekunden nach der Entlastung gemessen. Die vorhergehende Belastung wurde bei den Kurven *b* bis *d*, wie bei allen anderen Versuchen, 120 Sekunden aufrechterhalten, bei der Kurve *a* dagegen nur 60 Sekunden. Die Kurven zeigen mit steigenden Wartezeiten eine zunehmende Härtung in dem charakteristischen Temperaturgebiet von 160–250°. Augenscheinlich setzt bei langsamerem Erwärmen schon von 100° an eine sehr langsam verlaufende Nachhärtung ein. Erhitzt man nach Wartezeiten von 15 und 60 Minuten den Stab auf 200°, so ist die Verfestigung schon so weit fortgeschritten, daß die Erweichung bedeutend geringer als bei den rascher durchgeführten Messungen ist. Ein ähnlicher Einfluß der Nachpolymerisation läßt sich auch bei Messungen des elektrischen Verlustwinkels nachweisen[1]). Auch hier zeigt sich eine Abnahme des Verlustfaktors nach genügend langer Einwirkung einer Temperatur von etwa 130°.

1) Zwischen den Meßpunkten bei 31° und 206° liegen jedoch 11 Minuten.

Zusammenfassung

Ausgehend von einer Erörterung der Vorgänge, die der zeitlichen Verzögerung physikalischer Erscheinungen in Gläsern zugrunde liegen, werden die Versuchsergebnisse mitgeteilt, die bei der Untersuchung von Kunstharzen mit einer Kugeldruckpresse gefunden wurden. Der Anteil der elastischen Verformung an der unter Last gemessenen Kugeleindrucktiefe ist bei allen untersuchten Stoffen so beträchtlich, daß es zweckmäßig erscheint, die Eindruckhärte nicht aus der gesamten, sondern nur aus der bleibenden Verformung zu ermitteln. Der zeitliche Verlauf der Eindrucktiefe nach Auflegen und Abheben der Last, der Einfluß der Dauer der Belastung auf die nach Entlastung verbleibende Eindrucktiefe und die im Polarisationsmikroskop verfolgte Auslösung der inneren Spannung durch Erwärmung lassen deutlich erkennen, daß die Verformung durch den Kugeleindruck eine innere Spannung zurückläßt, die nach einer Wiederherstellung der ursprünglichen Form strebt. Die Untersuchung des Verformungswiderstandes bei höheren Temperaturen zeigt bei einigen Stoffen ein stetiges Erweichen, bei anderen dagegen tritt neben einer Erweichung eine Zunahme der Härte durch die von 160–250° erfolgende Nachhärtung auf. Die Kugeldruckpresse in Verbindung mit einem Heizkörper erweist sich als ein einfaches Gerät zur Prüfung der „Durchhärtung" von Kunstharzpreßstoffen.

1) Vgl. G. Pfestorf, Elektr.-Wirtsch. 37, 334, 1938. (Erscheint ausführlich in der Elektrotechn. Zeitschr.)

Berlin-Charlottenburg, April 1938.

(Eingegangen 27. April 1938.)

Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen

Von Fr. Heidenreich und R. Jaeger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Der Anstoß, Apparaturen für extrem harte Röntgenstrahlen zu bauen, wurde von den Medizinern gegeben. Da aus den Untersuchungen verschiedener Therapeuten die Folgerung gezogen werden konnte, daß Radiumstrahlen günstigere Wirkungen ergäben als Röntgenstrahlen bis 200 kV, wurde an die Industrie die Forderung gestellt, die Erzeugung solcher Röntgenstrahlen zu ermöglichen, die in ihren Eigenschaften den Gammastrahlen möglichst ähnlich wären[1]). Als erster beschrieb Coolidge[2]) eine Röntgenröhre für 900 kV. In Deutschland zeigten Herrmann und Jaeger[3]), daß für 200 kV gebaute Röntgenröhren bei geeigneter Behandlung noch bei 400 kV und mehr befriedigend laufen. Die erste deutsche Hochvolt-Röntgenanlage für den therapeutischen Gebrauch wurde von der Firma „Sanitas" für die Charité in Berlin gebaut. Seither sind vor allem in Amerika, aber auch in Deutschland noch weitere derartige Anlagen aufgestellt worden. Daraus ergab sich das Bedürfnis, die Dosismessung auch diesen harten Strahlen anzupassen. Mit aus diesem Grunde gab die Physikalisch-Technische Reichsanstalt im Jahre 1935 der Firma „Sanitas" eine solche Anlage in Auftrag.

Abb. 1 zeigt den Aufbau dieser Anlage. Sie ist für eine Höchstspannung von 800 kV vorgesehen. Die von der Osram-Gesellschaft gebaute Röhre kann jedoch nur bis 500 kV dauernd betrieben werden. Bei dieser Spannung beträgt der höchstzulässige Röhrenstrom 2 mA. Im Vordergrund sieht man die Röntgenröhre – ihr größter Durchmesser ist 300 mm, ihre Länge 1300 mm –, links das Amperemeter zur Messung des Heizstromes, rechts das Milliamperemeter zur Ablesung des Röhrenstromes, darunter zwei Ventile, jedes mit Heizstrom-Amperemeter versehen, im Hintergrund den Hochspannungstransformator, rechts und links von ihm, liegend angeordnet, die Hochspannungskondensatoren. Ihre Kapazität beträgt 0,006 μF. Um Heiztransformatoren mit ihrer verhältnismäßig großen Kapazität zu vermeiden, werden sowohl die Röntgenröhre als auch die Ventile mit je einem kleinen Aggregat geheizt. Die Spannung wird mit einer Kugelfunkenstrecke von 750 mm Kugeldurchmesser

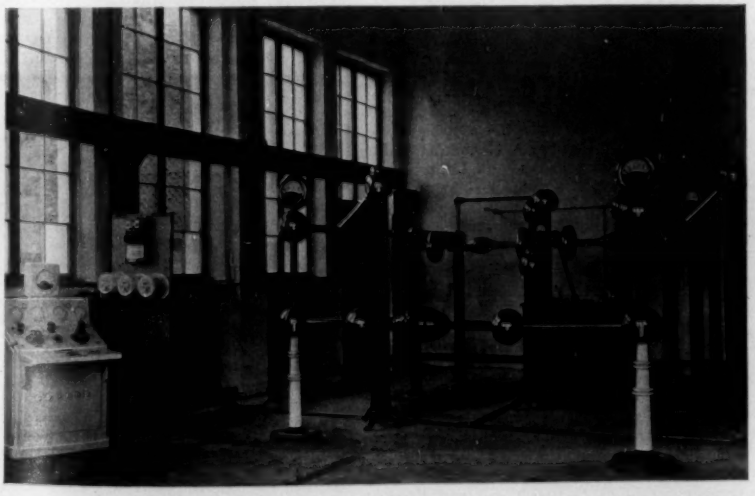

Abb. 1. Aufbau der Hochvoltanlage.

1) Zum Beispiel H. Chantraine und P. Profitlich, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **40**, 659, 1929.
2) W. D. Coolidge, Gen. El. Rev. **33**, 608, 1930 (Nr. 11).
3) H. Herrmann und R. Jaeger, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **41**, 426, 1930.

(auf dem Bilde nicht sichtbar) gemessen. Vorn links auf dem Bild ist der Schalttisch, rechts davon an der Wand sind die Anlasser für die drei Heizaggregate erkennbar.

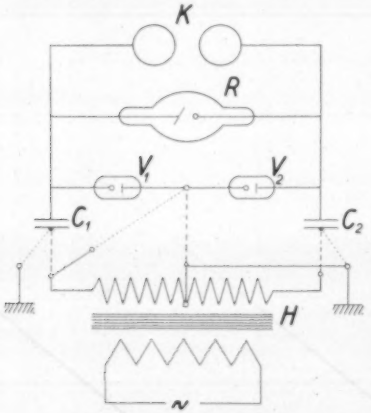

Abb. 2. Prinzip-Schaltbild.

Wie aus dem Prinzipschaltbild, Abb. 2, ersichtlich ist, kann die Anlage sowohl in Villard- als auch in Greinacherschaltung benutzt werden. H ist der Hochspannungstransformator, V_1, V_2 sind die Ventile, C_1, C_2 die Kondensatoren, R die Röntgenröhre und K die Kugelfunkenstrecke. Nur in Villardschaltung ist der Höchstspannungswert von 800 kV erreichbar, in Greinacherschaltung kann man nur bis 400 kV, die für die Ventile höchst zulässige Spannung, hinaufgehen, da die Ventile bei dieser Schaltung die volle Spannung sperren müssen, während sie bei der Villard-Schaltung nur die halbe Betriebsspannung erhalten. Die Einstellung der Spannung geschieht auf Grund der Eichung mit der Kugelfunkenstrecke mit Hilfe eines an den Primärklemmen des Transformators liegenden Voltmeters, das auf dem Schalttisch, Abb. 1, angebracht ist.

Die einstweilen benutzte Röntgenröhre ist eine offene Röhre ohne jeden eigenen Strahlenschutz. Bei 500 kV macht der Strahlenschutz beim Arbeiten mit einer solchen Röhre erhebliche Schwierigkeiten, da eine außerordentlich starke allgemeine Raumstrahlung auftritt. Die primäre Strahlung geht nicht nur vom Brennfleck der Anode, sondern auch von deren Stiel und der Glaswand aus. Dies geht aus einer Lochkameraaufnahme, die in Abb. 3 wiedergegeben ist, deutlich hervor. Nach längeren Versuchen unter ständiger dosimetrischer Kontrolle ist schließlich ein Aufbau erzielt worden, bei welchem ein ausreichender Strahlenschutz für die mit der Anlage arbeitenden Personen gewährleistet ist.

Den wichtigsten Teil dieses Aufbaues bildet eine Bleiwand von 40 mm Stärke, die in Fortsetzung der Wand, an der (Abb. 1) die Anlasser montiert sind, aufgestellt worden ist. Aber schon die ersten Messungen haben gezeigt, daß eine solche Wand bei weitem nicht ausreichte, da der Raum auch hinter dieser Wand noch von diffuser Raumstrahlung erfüllt war. Die vor der Hauptschutzwand gemessene, nach unten gerichtete Streustrahlung hatte eine Halbwertschicht, die etwa einer 150-kV-Strahlung entsprach. Um auch diese Strahlung abzuschirmen, wurde ein besonderer Beobachtungs- und Bedienungsraum mit Holz abgeschlagen, dessen Dach und Seitenwände mit 2 mm Blei belegt wurden. Erst dadurch wurde erreicht, daß Dosisleistungen über 10 $\mu r/s$[1]) im Beobachtungs- und Bedienungsraum nirgends mehr auftraten. Auch in den an die Gammavoltanlage angrenzenden Räumen konnte Strahlung von mehr als 10 $\mu r/s$ nicht nachgewiesen werden.

Wie stark bei zu knapp bemessenem Strahlenschutz die Dosisleistung mit der Spannung wächst, zeigt Abb. 4. Hinter 16 mm Blei[2]) wurde bei 2 mA Röhrenstrom die Dosisleistung mit

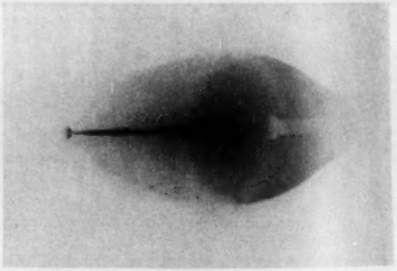

Abb. 3. Lochkamera-Aufnahme der AEG-Röhre bei 500 kV.

1) 10 $\mu r/s$ wird zur Zeit meist als Toleranzdosisleistung bei Fragen des Strahlenschutzes zugrunde gelegt. Diese Zahl beruht auf Angaben von Mutscheller, der die Toleranzdosis zu nur $^1/_{100}$ Hauteinheitsdosis (HED) in 30 Tagen annahm. Die HED wird durch eine festgelegte Intensität der Hautrötung bestimmt. Vgl. Amer. Journ. Radiology **13**, 65, 1925; Radiology 6, 314, 1926; **22**, 739, 1934.

2) Die internationalen Strahlenschutzvorschriften verlangen bei 400 kV noch 15 mm Blei.

steigernder Spannung gemessen. Bei 400 kV wird die Toleranzdosis nicht überschritten. Aber bereits eine geringe Erhöhung der Spannung verursacht infolge der hinzutretenden härtesten

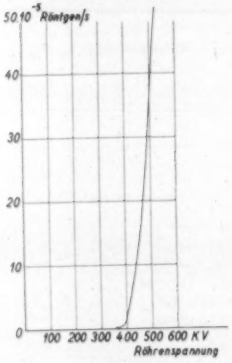

Abb. 4.
Anwachsen der Dosisleistung hinter 16 mm Blei.

Strahlenkomponenten ein steiles Ansteigen der Dosisleistung, so daß bei 450 kV bereits der zwölffache Wert der Toleranzdosisleistung erreicht ist.

Die Anordnung der Röhre und der Blenden zeigt Abb. 5. Die Entfernung des Röhrenfokus von der Innenseite der Schutzwand beträgt 115 cm. Vor der großen Öffnung der Schutzwand von 38 × 38 cm ist zum Ausblenden kleinerer Strahlenkegel eine verschiebbare Blende B_1 von 8 × 12 cm angebracht, vor die noch eine zweite Vorsatzblende B_2 gesetzt werden kann. Das Strahlenbündel kann durch einen Abdeckschieber K ganz abgeschirmt werden. An Stelle des Abdeckschiebers können Filter gesetzt werden. Alle Abmessungen ergeben sich im übrigen aus der maßstäblich gezeichneten Abb. 5.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen zeigen, inwieweit als Schutzstoff für harte und überharte Röntgenstrahlen statt des bisher üblichen Bleis Beton verwendet werden kann, eine Frage, die augenblicklich für die Praxis wichtig ist, da fast sämtliches Blei aus dem Auslande bezogen und in Devisen bezahlt werden muß. Außerdem bedeutet die Verwendung von Beton eine wesentliche Verbilligung. Die Messungen wurden mit Röntgenstrahlen von 150 und 200 kV an einer Stabilivolt-Apparatur der Firma „Siemens", von 300 und 500 kV an der beschriebenen Gammavoltanlage ausgeführt. Als Dosismesser diente ein Meßinstrument nach Behnken und Graf[1]). Die Empfindlichkeit war so eingestellt, daß der Faden bei Vorhandensein einer Dosisleistung von 10 $\mu r/s$ in 114 Sekunden über einen Skalenteil ablief.

Unmittelbar vor der in Abb. 5 gezeichneten Blende wurden die Betonplatten aufgestellt. Ihre Abmessungen waren (150 × 25 × 5) cm, ihr Gewicht betrug 37,5 kg; das entspricht einem spezifischen Gewicht von ungefähr 2. Die Platten wurden aus einem Teil Zement und drei Teilen Sand hergestellt. 133 cm von der Blei-

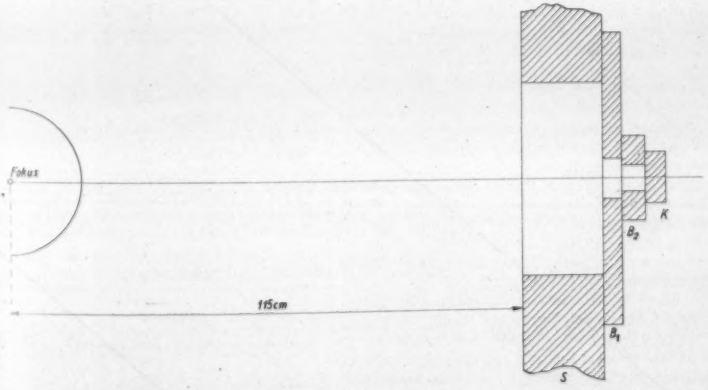

Abb. 5. Blendenanordnung.

1) Behnken und Graf, Physik. Zeitschr. 35, 317, 1934.

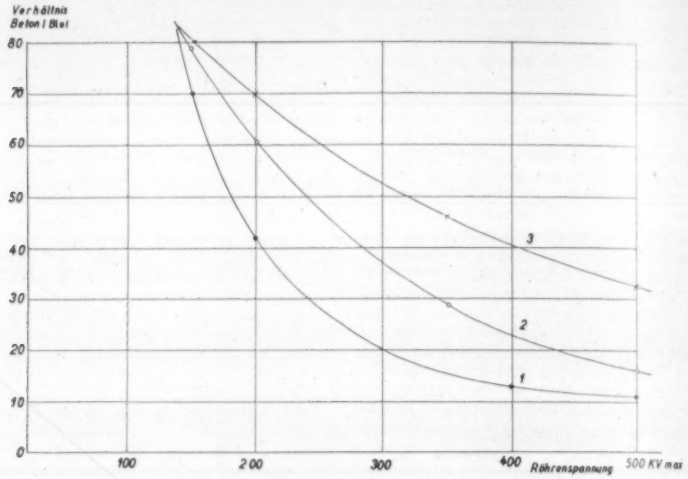

Abb. 6. Verhältnis Beton/Blei in Abhängigkeit von der Spannung.
1 bei Toleranz-Dosisleistung 10 $\mu r/s$. 2 Äquivalentwerte für 2 mm Blei. 3 Von Rump berechnete Äquivalentwerte für 1 cm Blei und homogene Strahlung.

blende entfernt befand sich die kugelförmige Ionisationskammer von rund 8 cm Durchmesser. Für die oben angegebenen Spannungen wurden Schwächungskurven mit Beton bis zu solchen Materialstärken aufgenommen, daß die Toleranz-Dosisleistung nicht mehr überschritten wurde. Vorgefiltert wurde die Strahlung nicht, da ja die gesuchten Strahlenschutzwerte für die ungefilterte Strahlung gelten sollen. Zum Vergleich wurden Schwächungskurven mit Blei gemessen, um das Verhältnis Blei zu Beton bestimmen zu können. Die Bleifilter wurden an derselben Stelle angebracht, an der auch die Betonplatten aufgestellt wurden. Sämtliche Messungen wurden bei einem Röhrenstrom von 2 mA ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Zahlentafeln I und II und Abb. 6 dargestellt. Die Zahlentafel I zeigt in Spalte 2 und 3, welche Beton- bzw. Bleistärken unter den hier vorliegenden Verhältnissen bei verschiedenen Spannungen notwendig waren, um die Dosisleistung auf den Toleranzwert 10 $\mu r/s$ herabzusetzen. In Spalte 4 ist das Verhältnis der beiden Werte aus Spalte 2 und 3 aufgeführt. Man sieht, daß der Schutzwert des Betons relativ zum Blei mit wachsender Strahlenhärte sehr stark zunimmt. In etwas anderer Weise wird diese Tatsache durch die Zahlentafel II beleuchtet, in welcher das Beton/Bleiverhältnis für diejenige Stelle der Schwächungskurve angegeben ist, an der die Strahlung durch 2 mm Blei gefiltert ist. Die Abb. 6 zeigt diese Verhältnisse noch einmal graphisch. Die Kurve 2 entspricht den Werten der Zahlentafel I, die Kurve 3 denen der Zahlentafel II. Zum Vergleich ist außerdem als Kurve 1 eine von Rump[1]) für monochromatische Strahlung berechnete Kurve gegeben. Sie zeigt das Beton/Bleiverhältnis, das

Zahlentafel I

Spannung an der Röhre in kV	Zur Erreichung der Toleranz-Dosisleistung notwendige Dicke von		Beton / Blei
	Beton in mm	Blei in mm	
1	2	3	4
150	166	2,1	79,1
200	221	3,65	60,6
350	232	8,1	28,6
500	302	18,9	16,0

Zahlentafel II

Spannung an der Röhre in kV	2 mm Blei entsprechen Beton in mm	Beton / Blei
150	160	80
200	140	70
350	92	46
500	65	34,5

1) W. Rump, Radiol. Rundsch. 6, 137, 1937.

einer Schwächung der Anfangsdosis durch 1 cm Blei entspricht.

Da die Strahlenhärte einen so großen Einfluß auf das Verhältnis von Beton zu Blei hat, muß auch bei gleichbleibender Spannung die Filterung einen entsprechenden Einfluß ausüben. Meßergebnisse mit zunehmender Bleifilterung bei konstant gehaltenen Spannungen von 200, 350 und 500 kV zeigt Abb. 7. Die zur Erreichung der Toleranzdosisleistung notwendigen Bleidicken (vgl. Abb. 6) sind in jede Kurve eingetragen.

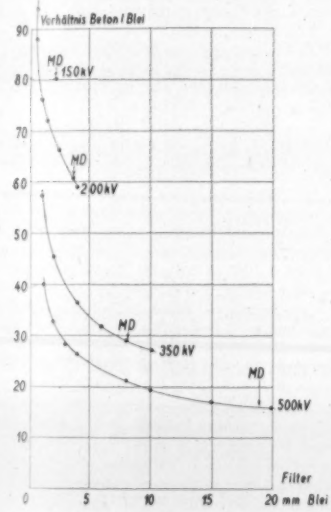

Abb. 7. Verhältnis Beton/Blei in Abhängigkeit von der Filterung.

Bei der Strahlenqualität von 150 kV wurde auch mit 4-mA-Röhrenstrom eine Schwächungskurve aufgenommen. Das erhaltene Verhältnis, das dem Wert in Zahlentafel I entspricht, war 78,8, das dem der Zahlentafel II entsprechende 79,3, ein Beweis dafür, daß das Verhältnis unabhängig vom Röhrenstrom ist, wie zu erwarten war. Die Beton- bzw. Bleidicke, die notwendig ist, um bei 4 mA 10 $\mu r/s$ zu erhalten, ist 12 Proz. größer als die für 2 mA.

Betrachtet man die drei Kurven in Abb. 6, so sieht man, daß mit steigender Spannung der Quotient Beton/Blei stark abnimmt. Während die Schwächung für die Röntgenstrahlen bis ungefähr 200 kV überwiegend durch echte Absorption des Filtermaterials erfolgt, spielt für die härteren Qualitäten die Streuung die Hauptrolle. Auch wirkt sich mit zunehmender Strahlenhärte der Comptoneffekt, welcher eine Erweichung hervorruft, stärker aus, zumal er in dem stärkeren Material mehrfach auftritt[1]).

Die Kurve 1 ist, wie schon oben erwähnt, für monochromatische Strahlung berechnet. Sie zeigt demgemäß die geschilderten Erscheinungen am ausgeprägtesten. Die Kurve 2 verläuft flacher, weil sie an heterogener Strahlung beobachtet worden ist. Das Verhältnis Beton/Blei ist an der Stelle der Schwächungskurve dargestellt, an der die Mutscheller-Dosis erreicht war. Diese Strahlung ist durch starke Filterung schon weitgehend homogenisiert. Die Kurve 3 ist noch schwächer gekrümmt, da sie einer noch inhomogeneren Strahlung entspricht. Das ist ein Beweis dafür, daß die Verflachung der Kurven 2 und 3 gegen die Kurve 1 durch die mangelhafte Homogenisierung entsteht. Bei Kurve 3 bestimmen besonders bei 350 und 500 kV die weichen Komponenten noch weitgehend den Quotienten. Bei 150 kV zeigen die drei Kurven nahezu den gleichen Wert. Dies hat seinen Grund in folgendem: Bei der niederen Spannung von 150 kV ist für die Kurve 3 durch ein Filter von 2 mm Blei die Toleranzdosisleistung ebenso erreicht wie für die Kurve 2 und damit die relativ stärkste Homogenisierung der Strahlung. Für den Vergleich der Kurven muß noch beachtet werden, daß die von Rump berechnete Kurve (1) auch deshalb tiefer liegen muß als die von uns gemessenen Kurven, weil die Dichte des Betons zu 2,3 angesetzt wurde, während sie bei den Messungen 2,0 betrug.

Für die Praxis halte man sich an die Werte der Kurve 2. Man wird so verfahren, daß man an irgendeiner Apparatur feststellt, welche Bleidicke bei einer bestimmten Strahlenqualität und einer bestimmten Anfangsdosis notwendig ist, um im direkten Strahl die Toleranzdosisleistung zu erhalten. Aus der Kurve liest man den für die betreffende Spannung geltenden Wert ab und multipliziert ihn mit der gefundenen Bleidicke. Das Produkt ergibt dann die notwendige Betondicke. Man tut in Zukunft gut, sowohl um Devisen zu sparen als um möglichst billig zu bauen, für Röntgenstrahlen bis zu 500 kV und darüber,

1) W. Friedrich und Bender, Strahlenther. **19**, 731, 1925; B. Rajewsky, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **35**, 2, 1926.

Anmerkung bei der Korrektur: Die in den „Recommendations of the British X-Ray and Radium Protection Committee", Januar 1938 angegebenen Schutzwerte sind in ausreichender Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

wo es angeht, anstatt Blei als Schutzstoff Beton zu verwerten. Der Quotient wird für härtere Strahlen immer günstiger.

Der von Glocker in seinem Buch „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen"[1]) für das Verhältnis Beton/Blei = 60/1 bei einer Strahlenqualität von 200 kV angebene Wert stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

Zusammenfassung

Die in der PTR. aufgestellte Gammavoltanlage für Spannungen bis 800 kV mit einem offenen Rohr, das mit einer Spannung bis zu 500 kV betrieben werden kann, und der dazu notwendige Strahlenschutz werden beschrieben. In dem Härtebereich von 150–500 kV wurde das Verhältnis der Schutzwirkung von Beton/Blei mit verschieden homogenisierten Strahlungen gemessen. Das zur Erreichung der Toleranzdosisleistung notwendige Verhältnis beider Stoffe nimmt in dem obengenannten Spannungsbereich von 80 auf 15 ab. Dies Verhältnis ist unabhängig vom Röhrenstrom. Es empfiehlt sich also, bei überharten Röntgenstrahlen als Material für Schutzwände Beton statt Blei zu verwenden. Die gemessenen Kurven werden mit einer von Rump für monochromatische Strahlen berechneten verglichen.

1) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Auflage, S. 35. Verlag Jul. Springer, Berlin 1936.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1938.

(Eingegangen 20. Mai 1938)

Über das Kupferoxydul und den Kupferoxydulgleichrichter

Von Helmut Nöldge

I. Herstellung und Wachstum von Kupferoxydul.
  a) Oxydation des Kupfers im Glühofen.
  b) Ableitung der Gleichung für das Wachstum des Cu_2O.
  c) Erklärung der Kurven über den Wachstumsverlauf.
II. Leitfähigkeit.
  Widerstandskurven und Erklärung.
III. Gleichrichtung.
  a) Einfluß des Temperns nach der Oxydation.
  b) Einfluß des Aufbringens der Gegenelektrode.
IV. Zerstörung der Gleichrichtung durch Druck.
V. Bestmögliche Fabrikation von Gleichrichteraggregaten.
VI. Hysteresis.
  a) Auftreten der Hysteresis.
  b) Aufklärende Versuche.
    1. Variation der Zeit zwischen Auf- und Entladung.
    2. Der Cu_2O-Gleichrichter als Kondensator.
    3. Untersuchung der Frequenzabhängigkeit mit Hilfe der Braunschen Röhre.
VII. Betrachtungen über die Sperrschichtgleichrichtung.
VIII. Literaturangabe.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Versuchen über die Herstellung, Leitfähigkeit und Gleichrichtung von Kupferoxydulgleichrichtern mitgeteilt.

Die Vielzahl der auf dem Gebiet der Cu_2O-Photozellen und Sperrschichtgleichrichter, veröffentlichten Arbeiten wird am Schluß dieser Arbeit angegeben.

Herstellung und Wachstum von Kupferoxydul

Die Herstellung des Kupferoxydulgleichrichteraggregates wird 1929 in einer Arbeit von W. Feitknecht behandelt, der auch das Wachstum der Cu_2O-Kristalle kurven- und formelmäßig darstellt. Es soll in dieser Arbeit auch zunächst eine solche Darlegung erfolgen.

Man benutzt zur Herstellung möglichst chemisch reines Kupfer (Elektrolytkupfer) mit glatten Oberflächen, um nachher des besseren Kontaktes wegen möglichst ebene Cu_2O-Oberflächen zu erhalten. Zur Oxydation verwendet man elektrische Glühöfen (Fig. 1), die gasdicht sind, um sie nachher auspumpen zu können. Am besten verwendet man Rohre aus Phytagorasmasse, die auch bei den hierzu nötigen Temperaturen um 1000° C herum gasdicht sind. Das Auspumpen des Glühofens ist notwendig, um unter den Dissoziationsdruck des CuO, der größer als der des Cu_2O ist, kommen zu können, weil dadurch eine stärkere Verunreinigung des Cu_2O durch CuO-Einlagerungen verhindert wird. Aus dem Landolt-Börnstein ist für die verschiedenen Temperaturen der Zersetzungsdruck des Kupferoxyds zu entnehmen. Je höher die Temperatur ist, desto größer kann der Partialdruck des Sauerstoffes in der umgebenden Atmosphäre sein, ohne daß CuO entsteht. Ferner ist zu beachten, daß jede Verunreinigung die Schmelztemperatur des reinen Kupfers, die bei 1068° C liegt, herabsetzt.

Der Dissoziationsdruck des CuO ist

bei 900° C = 12,6 mm,
bei 950° C = 37,5 mm,
bei 1000° C = 97,2 mm,
bei 1026° C = 153,0 mm.

Beim Abkühlen bildet sich vornehmlich längs der Kristallgrenzen Kupferoxyd. Diese Einlagerungen sind im Mikroskop gut zu sehen. Reicherer Gehalt an Kupferoxyd verwandelt die hellrote Farbe des Cu_2O in eine dunkelrote.

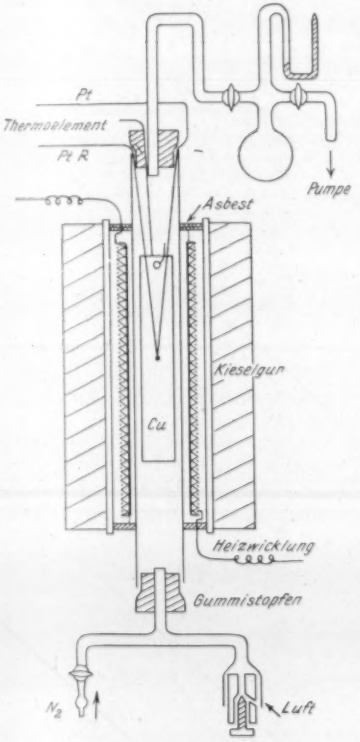

Fig. 1. Elektrischer Glühofen.

Damit der Luftsauerstoff besser und gleichmäßiger das Kupfer während der Oxydation angreifen kann, ätzt man das Kupfer vorher mit konzentrierter Salpetersäure, und nach der Oxydation im Ofen entfernt man das sich beim Abkühlen auf der Oberfläche in feinen Nadeln regellos bildende CuO mit Salpetersäure, spült es in destilliertem Wasser ab und läßt es einige Tage in Ammoniak stehen. Das Entstehen dieses oberflächlichen CuO kann man dadurch verhindern, daß man während des Abkühlens die Luft durch eine Atmosphäre von reinem Stickstoff ersetzt. Dieses langsame Abkühlen der Präparate kann man auch durch Abschrecken mit Wasser ersetzen, doch springt hierbei leicht das aufgewachsene Kupferoxydul ab, wodurch eine hellrote feinkristalline Schicht freigelegt wird, die, wie durch Analyse festgestellt wurde, aus ungefähr 60 Proz. Cu_2O und 40 Proz. Cu besteht. In dieser Schicht hat sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen eingestellt. Das abgesprungene Kupferoxydul ist dunkler und grobkristalliner. Bei einer sehr dünnen Schicht Cu_2O ist im Mikroskop zu erkennen, daß die Kristallgrenzen des aufgewachsenen Cu_2O sich nicht mit denen des darunter liegenden Kupfers decken. Die Cu_2O-Kristalle wachsen säulenartig durch die ganze Schicht. Heizt man lange genug, so daß das ganze Kupfer sich in Kupferoxydul umsetzt, so wachsen nur die wenigsten Kristalle, die sich einander von beiden Seiten nähern, zusammen. Daher kann man die beiden Schichten bei einiger Vorsicht wegen der großen Sprödigkeit des Cu_2O voneinander trennen. Die Cu_2O-Kristalle wachsen nicht gleichmäßig in die Höhe, da die beginnende Kristallisation auf den Cu-Kristallen auch nicht gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche beginnt. Die verschiedene Höhe der einzelnen Kristallbuckel kann man deutlich an den stärkeren oder schwächeren, dunklen Trennungslinien der Kristalle erkennen.

Zur Veranschaulichung der Wachstumsverhältnisse wurden zahlreiche Mikrophotographien angefertigt (die hier aber aus Platzersparnis nicht wiedergegeben werden können).

Damit nun der Bahnwiderstand des Cu_2O nicht zu groß wird, heizt man nicht zu lange, um die Schicht nicht zu dick werden zu lassen. Für das Wachstum der Cu_2O-Kristalle gibt Feitknecht in seiner erwähnten Arbeit folgende Gleichung an:

$$x^2 = Kt\,,$$

(x = Schichtdicke des Cu_2O und $K = ae^{b\vartheta}$ [empirisches Gesetz]), das nach anfänglicher rascher Zunahme dann konstant wird.

Aus dieser Gleichung kann man auch die Zeit, welche zur Durchoxydation einer Kupferplatte von bestimmter Dicke nötig ist, berechnen.

Wenn a die Dicke der Platte in Zentimetern ist, d_{Cu} = Dichte des Kupfers, A_{Cu} und A_0 die Atomgewichte von Kupfer und Sauerstoff sind, dann brauchen wir hierzu (Durchoxydation)

$$x = \frac{a \cdot d_{Cu} \cdot A_0}{2 \cdot 2 A_{Cu}}$$ g Sauerstoff pro 1 cm² Fläche auf jeder Seite.

Nehmen wir als Plattendicke 0,1 cm, so muß das Kupfer zwecks Durchoxydation bei 1000° C im Glühofen und 60 mm Quecksilbersäule Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre im Ofen (wofür $K = 5 \cdot 10^{-6}$ ist)

$$t = \frac{1}{5 \cdot 10^{-6}} \cdot \left(\frac{0{,}1 \cdot 8{,}9 \cdot 16}{2 \cdot 2 \cdot 64}\right)^2 \sim 626 \sim 10^1/_2 \text{ St.}$$

oxydieren. Sicherheitshalber läßt man das Kupfer aber noch etwas länger im Glühofen.

Ich gebe für dieses Gesetz $x^2 = Kt$ folgende Ableitung:

Wenn die Dichte des Diffusionsstromes O_2 in mol/cm³ oder die Gleichgewichtskonzentrationen ϱ_a (außen) und ϱ_i (innen) sich momentan einstellen, D der Diffusionskoeffizient, X die Schichtdicke des Cu_2O und β = Volumen des Cu_2O pro mol O_2 ist, dann gilt:

$$\frac{\varrho_a - \varrho_i}{x} \cdot D = q = \beta \frac{dx}{dt}$$

durch die Umformung $(\varrho_a - \varrho_i) \cdot \frac{D}{\beta}\, dt = x\, dx$,

und folgende Integrationen erhält man:

$$x^2 = \frac{2(\varrho_a - \varrho_i)}{\beta} \cdot Dt + C$$

wobei für C folgt, daß es für $t = 0$, womit auch $x = 0$ ist, Null wird.

Das ist der Inhalt des von Feitknecht angegebenen Gesetzes. Dieses stimmt mit meinen Messungen nicht überein. Dazu müssen wir die Theorie in folgender Weise genauer gestalten.

An der Grenze zwischen Cu und Cu_2O gilt: $\frac{dm}{dt}$ ist die pro 1 Sekunde und 1 cm² umgesetzte Menge O_2, die an das Kupfer herandiffundiert. Man kann dann schreiben:

$$\frac{dm}{dt} = q = k\varrho_i - k_1 .$$

Hierbei ist

$$\frac{k_1}{k} = \varrho_i = [O_2]$$

k_1 = pro 1 Sekunde und 1 cm³ zerfallendes Cu_2O,
k = pro 1 Sekunde und 1 cm³ entstehendes Cu_2O.

Falls k und k_1 sehr groß sind, also alles entstehende Cu_2O sofort wieder zerfällt, kann man $\frac{dm}{dt} = 0$ setzen.

$$\varrho_i = \frac{k_1}{k}$$

ist ungefähr fest.

Man setzt an:

$$(\varrho_a - \varrho_i)\frac{D}{x} = q = k\varrho_i - k_1$$

oder

$$\varrho_a \frac{D}{x} + k_1 = \varrho_i \left(k + \frac{D}{x}\right)$$

woraus folgt

$$\varrho_i = \frac{\varrho_a \cdot \frac{D}{x} + k_1}{\frac{D}{x} + k}$$

$$q = (\varrho_a - \varrho_i)\frac{D}{x} = \left(\varrho_a - \frac{\varrho_a \frac{D}{x} + k_1}{\frac{D}{x} + k}\right) \cdot \frac{D}{x}$$

$$= \frac{\varrho_a k + \varrho_a \frac{D}{x} - \varrho_a \frac{D}{x} - k_1}{k\frac{x}{D} + 1}$$

$$= \frac{\varrho_a k - k_1}{k\frac{x}{D} + 1}$$

oder nach dem ersten Ansatz:

$$\frac{\varrho_a \cdot k - k_1}{k\frac{x}{D} + 1} = \beta \frac{dx}{dt}$$

Es ist also:

$$\beta = \frac{q}{\frac{dx}{dt}} = \frac{O_2 \frac{\text{Mole}}{\text{cm}^2}}{\text{cm Schichtdicke}} = \frac{O_2 \text{ Mole}}{\text{cm}^3 \text{ gebildetes } Cu_2O}.$$

Danach wird:

$$\frac{k \cdot x \cdot dx}{D} + dx = \left(\frac{k \cdot \varrho_a - k_1}{\beta}\right) dt$$

oder

$$\frac{x^2}{2} \cdot \frac{k}{D} + x = \left(\frac{k \cdot \varrho_a - k_1}{\beta}\right) dt ,$$

wobei die Integrationskonstante Null wird. Durch weitere Umformung erhalten wir:

$$x^2 + \frac{2D}{k} x = \frac{2D}{k}\left(\frac{k\varrho_a - k_1}{\beta}\right) t$$

oder daraus

$$x = -\frac{D}{k} \pm \sqrt{\frac{D^2}{k^2} + \frac{2D}{k}\left(\frac{k\varrho_a - k_1}{\beta}\right) t} .$$

Setzen wir

$$\frac{2D}{k}\left(\frac{k\varrho_a - k_1}{\beta}\right)t = \tau$$

und berücksichtigen wir, daß vor der Wurzel das positive Vorzeichen zu wählen ist, da x sonst negativ wird, so erhalten wir als Wachstumsgleichung für das Kupferoxydul

$$x = -\frac{D}{k} + \sqrt{\left(\frac{D}{k}\right)^2 + \tau}\,.$$

Diese Gleichung steht in Übereinstimmung mit dem für die verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffdrucke gefundenen Wachstumsverlauf. In der Fig. 2 werden zwei Kurven für das Wachstum der Cu_2O-Kristalle bei 950° C, 3 Stunden Heizdauer und 6 bzw. 30 mm Luftdruck angegeben.

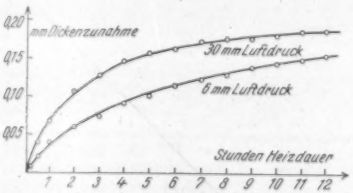

Fig. 2. Mit dem Mikrometer gemessene Dickenzunahme von Cu_2O in Abhängigkeit von der Heizdauer.

Man kann durch die folgende Umformung sehen, daß die Theorie und die gefundenen Werte übereinstimmen.

Wir kürzen die Gleichung

$$x = -\frac{D}{k} + \sqrt{\left(\frac{D}{k}\right)^2 + \frac{2D}{k}\left(\frac{k\varrho_a - k_1}{\beta}\right)t}$$

ab zu

$$x = -a + \sqrt{a^2 + bt}$$

oder

$$x^2 + 2ax = bt\,,$$

$$\frac{b}{2}\frac{dt}{dx} = x + a\,,$$

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2}{b}(x + a)\,,$$

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{2}{b}\,.$$

Wir erhalten also eine Parabel, die noch durch eine Gerade, deren Werte von der Parabel abgezogen werden müssen, gescheert wird.

Die Unbekannten a und b kann ich durch folgende Konstruktion erhalten (Fig. 3). Man trägt als Ordinate einmal t und dann $\frac{dt}{dx}$ und als Abszisse x ab. Aus der Figur können dann a und b abgelesen werden, wie aus der nachstehenden Abbildung folgt.

Diese strenge Theorie gibt den Verlauf der Kurve wieder. Durch vereinfachende Annahmen (Bildungskonstante $k = \infty$, dann $\frac{D}{k} = 0$) erhält man aus dieser strengeren Ableitung auch wieder die Theorie von Feitknecht.

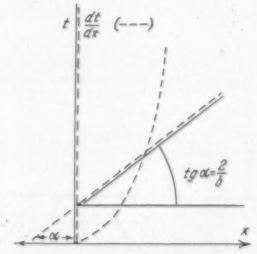

Fig. 3. Zur Bestimmung von a und b.

Die Fig. 4 zeigt eine Schar von Kurven für das Wachstum der Cu_2O-Kristalle für mehrere Temperaturen in Abhängigkeit von verschiedenem Luftdruck. Aus ihnen folgt, daß es keinen Wert hat, den Luftdruck beim Heizen größer als 20 mm zu wählen, da dann die Wachstumsgeschwindigkeit nach höheren Luftdrucken hin konstant wird.

Die Betrachtung der so gewonnenen Cu_2O-Schichten unter dem Mikroskop läßt klar erkennen, daß die Kristalle, die ja nicht nur in die Höhe wachsen, sondern auch in die Breite, sich vereinen, wobei die alten Kristallgrenzen verschwinden (Fig. 5). Dieses geschieht aber nicht bei allen Kristallen, so daß man trotz sehr langer Oxydationsdauer neben den großen Kristallen noch sehr kleine Kristalle hat. Die Kurven der Fig. 6 stellen die Zahl der Kristalle pro cm² in Abhängigkeit von der Heizdauer dar. Auch hier sind zwei Kurven für 6 mm und 30 mm Luftdruck aufgenommen worden. Es ist zu ersehen, daß die Kristallgrößen von über 10 Stunden Heizdauer ab für 30 mm Luftdruck nur noch wenig zunehmen, während das Breitenwachstum der Kristalle bei 6 mm Luftdruck noch sehr merklich ist. Dies ist auch der Grund, daß bei dieser langen Heizdauer die Kristalle bei 6 mm Luftdruck größer werden als die bei 30 mm,

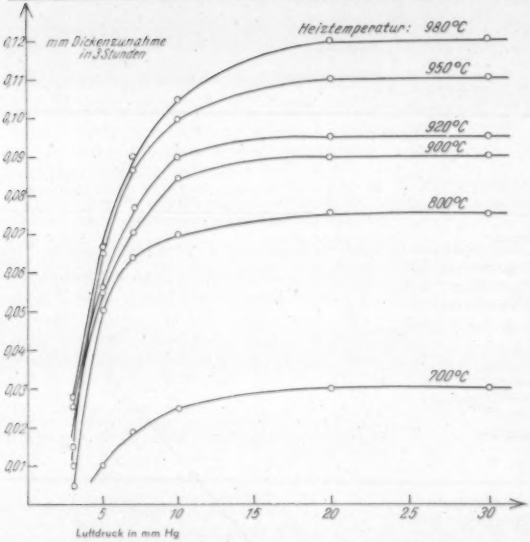

Fig. 4. Dickenwachstum von Cu_2O bei verschiedenen Temperaturen.

während es für kurze Herstellungszeiten umgekehrt ist.

Zunächst erwartet man, daß gerade das Gegenteil der Fall sein wird, doch läßt sich auch der vorliegende erklären. Die Bildung des Cu_2O im Innern ist abhängig von den Zusammenstößen zwischen Kupfer- und Sauerstoffatomen. Ein Kupferatom diffundiert durch den Kristall und findet an der Oberfläche Sauerstoff. Die Verbindung führt dann zu einem Dickenwachstum des Kristalls. Findet das Kupferatom kein Sauerstoffatom an der Oberfläche, so bewegt es sich bis an den Rand des Kristalls, verbindet sich dort mit einem Sauerstoffatom und führt so zum Flächenwachstum. Stoßen nun zwei Kristalle bereits zusammen, so daß ein weiteres Flächenwachstum nicht möglich ist, dann findet statt dessen Zusammenwachsen statt. Dieses hängt von der Zahl der Sauerstoffatome ab, welche an die betreffende Stelle der Grenzfläche hinkommen können. Die Zahl der Sauerstoffatome ist um so größer, je höher der Sauerstoffdruck ist, und um so kleiner, je dicker die Kristalle sind, also je tiefer der Spalt längs der Kristalle ist. Bei hohem Sauerstoffdruck wächst die Dicke der Kristalle rascher an wie bei niedrigerem Druck. Es werden also nach längerer Heizdauer und infolgedessen dickerem Kristall schließlich trotz höheren Sauerstoffdruckes weniger Sauerstoffmoleküle an den Grenzflächen zur Verfügung stehen als bei geringerem Sauerstoffdruck und kleinerer Dicke des Kristalls. Daraus erklärt sich, daß das Zusammenwachsen bei geringem Druck immer etwa mit der gleichen Geschwindigkeit weitergeht, während es bei hohem Sauerstoffdruck und größerer Dicke so stark abnimmt, daß die Kurven sich kreuzen.

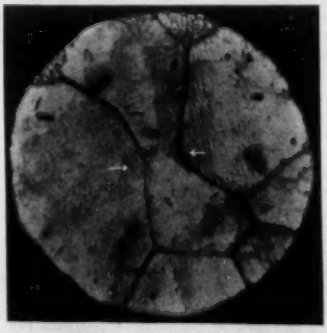

Fig. 5. Verschwinden von Kristallgrenzen. (350fache Vergrößerung.)

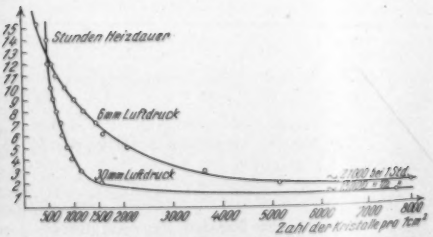

Fig. 6. Zahl der Kristalle pro Stunden Heizdauer.

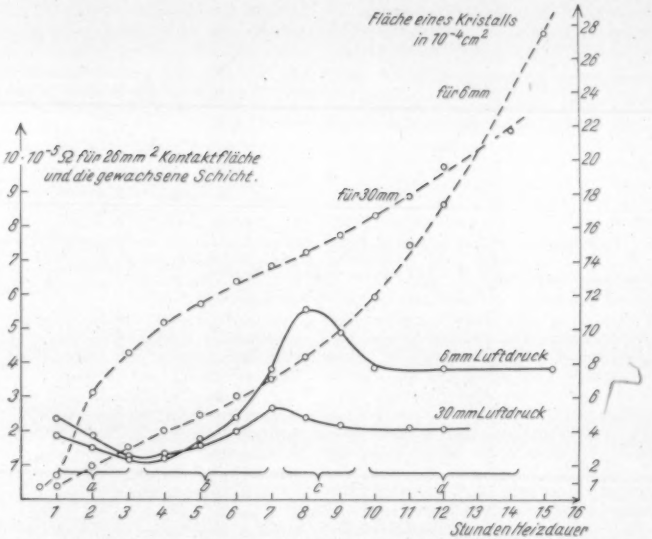

Fig. 7. Widerstandskurve der gewachsenen Cu_2O-Schichten (—). Kurve des Flächeninhalts eines Kristalls in Abhängigkeit von der Heizdauer (---).

Leitfähigkeit

Mißt man die zu diesen Kristallgrößen gehörigen Leitfähigkeiten und berechnet daraus die Widerstände, so zeigt deren kurvenmäßige Auftragung (Fig. 7), daß der Widerstand nach Durchlaufung eines Maximums und eines Minimums konstant wird. Die Erklärung ist folgende: In chemisch reinem Zustand gehört das Kupferoxydul zu den Isolatoren. Seine Leitfähigkeit ist auf Einlagerung von Fremdkörpern zurückzuführen, von denen vor allem das sauerstoffreichere Kupferoxyd eine Rolle spielt. Die Einlagerung von Kupferoxyd findet, wie schon erwähnt, vornehmlich längs der Kristallgrenzen statt, an denen sie sich als Fäden bzw. Flächen durch die ganze Schicht erstrecken. Man kann dieses schlecht photographieren, weil keine ebene Fläche (Schliff) herzustellen ist, weil das Kupferoxydul äußerst spröde ist und auch das feinste Schleifmittel oberflächlich die Kristallstruktur zerstört. Man hilft sich dann am besten so, daß man eine Zeichnung nach dem Mikroskop, mittels dessen man die verschiedenen Zonen sichtbar macht, anfertigt.

Da das Kupferoxyd längs der Kristallgrenzen hauptsächlich für die Leitfähigkeit des Kupferoxyduls verantwortlich gemacht wird, so sind die Kurven folgendermaßen zu verstehen.

Wir teilen den Kurvenverlauf der Fig. 7 in die Abschnitte a, b, c und d.

a) Anfangs leitet das Cu_2O schlechter, weil es reiner ist, da der Sauerstoff fast restlos mit Kupfer zu Kupferoxydul umgesetzt wird. Die Umsetzung erfolgt auf der Oberfläche, womit ein Hineindiffundieren des Sauerstoffes in den Kristall zunächst nicht in Frage kommt. Dann nimmt der Widerstand bei weiterem Dickenwachstum ab, weil sich längs der Seitenflächen der Kristalle Kupferoxyd absetzt und dadurch eine bessere Leitfähigkeit hervorruft.

b) Wachsen die Kristalle nun weiter, so kann der Sauerstoff nicht mehr so gut zwischen den Kristallen hindurchtreten, weshalb dann aus dem sauerstoffreicheren CuO das sauerstoffärmere Cu_2O entsteht. Dieses hat zur Folge, daß die Leitfähigkeit nachläßt, bis wir ein Maximum des Widerstandes haben, welches genau so wie beim Minimum für kleineren Sauerstoffdruck etwas nach längerer Heizdauer verschoben ist.

c) Wird noch länger geheizt, so nimmt der Widerstand bis auf einen konstanten Wert ab. Diese Abnahme ist dadurch zu erklären, daß nun eine Diffusion des Sauerstoffes durch die Kristalle selber erfolgt.

d) Im Anfang stand auf der Oberfläche der dünnen Kristalle noch eine genügende Anzahl von Kupferatomen zur Verfügung, um jedes eindringende Sauerstoffmolekül abfangen zu können und sich mit ihm in Kupferoxydul umzusetzen. Jetzt trifft der hineindiffundierende Sauerstoff an die Oberfläche diffundierende Kupferatome erst so tief im Kristall an, daß eine Umsetzung nicht mehr stattfinden kann, weil hier das Kristallgefüge bereits fertig gebaut ist und dort ein Entstehen von Cu_2O den Kristall auseinandersprengen würde. Der Sauerstoff kann also langsam weiter diffundieren und erst wieder an der unteren Grenzfläche des Kristalls verbraucht werden. Die Sauerstofflockerstellen durchdringen nun also den ganzen Kristall und erhöhen damit seine Leitfähigkeit. Trotz weiterer Dickenzunahme bleibt dann der Widerstand konstant, weil die Zahl der Lockerstellen entsprechend mitwächst. Bei höherem Luftdruck liegt entsprechend der größeren Anzahl von Lockerstellen der Widerstand niedriger.

Leider konnte der Widerstand der Kupferoxydulschicht nach $^1/_2$stündigem Heizen nicht an der abgelösten Schicht festgestellt werden, da diese infolge der geringen Dicke und der großen Sprödigkeit nicht abgelöst werden konnte.

Gleichrichtung

Unter Gleichrichterwirkung soll das Verhältnis der Stromdichtezunahme pro Volt in Flußrichtung zur Stromdichtezunahme in Sperrrichtung verstanden werden. Dieses Verhältnis ist amplitudenabhängig. Beim Vergleich verschiedener Kurven muß man also immer die gleiche Vorspannung (Amplitude) zugrunde legen.

Es wurde die Gleichrichtung von Zellen untersucht, die bei 10 mm Luftdruck und 950° C hergestellt wurden. Sie unterschieden sich durch die Oxydationszeit und eine verschieden lange Nachbehandlung bei 450–500° C.

Beim Oxydieren wurde dauernd ein Luftstrom über das Kupfer geleitet. Dann wurde dieser Luftstrom und die Pumpe abgestellt, d. h. der vorhandene Sauerstoff bis zum Gleichgewichtsdruck verbraucht und in dieser sauerstoffarmen Atmosphäre das Kupferoxydul dann bei 450° C nachbehandelt (Tempern). Dann wurde die Heizung abgestellt und während des Abkühlens Stickstoff übergeleitet. Würde man keinen Stickstoff hierzu verwenden, so würde noch zuviel Kupferoxyd entstehen.

Während Bulian diesem Tempern keinen Einfluß auf die Gleichrichterwirkung einräumt, bejaht Schottky dies. Die Versuche haben ergeben, daß eine 2–3stündige Temperung die Wirkung der Zelle erhöht. Die beste Gleichrichtung wurde mit den Zellen erzielt, die $^1/_2$ Stunde lang bei 950° C oxydiert und dann bei 450–500° C 2 Stunden lang getempert wurden. Tempert man die Zellen nicht in dieser Art und Weise, so erhält man die wirksamsten Zellen bei einer Oxydationszeit von 2–4 Stunden, doch besitzen diese nicht so gute Gleichrichterwirkungen wie die getemperten Zellen.

Die Darstellung der Meßresultate in Kurven veranschaulicht dies leicht. Man trägt als Ordinate den Strom in Amp./cm² auf, welcher durch die Zelle fließt, und als Abszisse die angelegte Vorspannung. Hierbei hat der beste Gleichrichter das größte Verhältnis der Stromdichtezunahme in Flußrichtung zu der in Sperrichtung.

Man muß bei diesen Messungen eine nicht sperrende Gegenelektrode verwenden. Am einfachsten benutzt man hierzu Aquadag. Außerdem preßt man das ganze System noch zusammen. Durch diese Maßnahme wird die Gleichrichterwirkung gesteigert und die Leitfähigkeit des Systems besser. Zu diesen Druckversuchen, bei denen ein möglichst guter Kontakt zwischen dem Kupferoxydul und der Gegenelektrode erzielt werden soll, eignet sich auch Quecksilber, das, unter Druck aufgepreßt, gut am Oxydul haftet. Eine Kupfergegenelektrode, die ohne Aquadag aufgebracht ist, wird immer, je nach ihrer Oberflächenbeschaffenheit, die Gleichrichtung infolge entgegengesetzter Sperrwirkung herabsetzen, und zwar um so mehr, je rauher die Oberfläche ist.

Druckversuche

Diesen Druck darf man trotz des besseren Kontaktes nicht über eine bestimmte Grenze steigern, da sonst ein Durchschlag der Sperrschicht erfolgt und damit die Gleichrichtung aufhört. Es wurden verschiedene Zellen höheren Drucken ausgesetzt, und je nach den Herstellungsdaten wurde die Gleichrichterwirkung bei verschieden hohen Drucken zerstört. Diese lagen zwischen 750 kg/cm² und 2000 kg/cm². Man muß um so größere Drucke zur Zerstörung der Gleichrichtung aufwenden, je feinkristalliner das Kupferoxydul ist, welches also bei kürzerer Oxydationsdauer hergestellt wurde. Wenn man die gedrückte Kontaktstelle nach der Vernichtung der Gleichrichtereigenschaft entlastet,

so stellt sich diese doch nicht wieder ein, wie die gestrichelte Kurve der Fig. 8 zeigt. Auch ein mehrstündiges Tempern unter denselben Bedingungen, bei denen sich die Sperrschicht gebildet hatte, vermochte hieran nichts zu ändern.

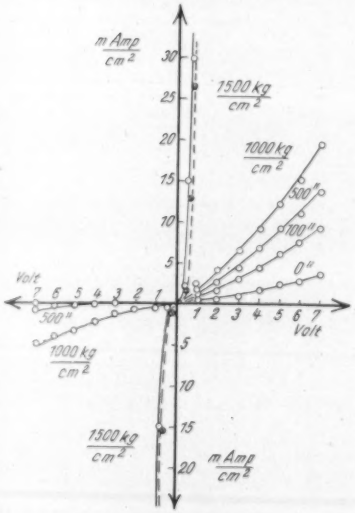

Fig. 8. Zerstörung der Gleichrichtung durch hohen Druck. (Die gestrichelte Kurve gibt den Stromfluß nach Entlastung der Zelle wieder.)

Sind die Zellen im Anschluß an die Oxydation nicht getempert worden, dann tritt die Zerstörung der Richtwirkung bereits bei viel kleineren Drucken ein. Diese bewegen sich zwischen 100 kg/cm² und 500 kg/cm².

Aus allen diesen Messungen, die in großer Anzahl ausgeführt wurden, so daß ihre Reproduzierbarkeit feststeht, hat sich der folgende leistungsfähigste Kupferoxydulgleichrichter ergeben. Man oxydiert elektrolytisches Kupfer ½ Stunde lang bei 900° C in einem Glühofen, in welchem der Luftdruck 10–15 mm beträgt, und tempert dann die Zelle noch bei 450° C 2 Stunden lang. Als Elektroden verwendet man das Mutterkupfer, auf welchem das Kupferoxydul aufgewachsen ist, und am einfachsten noch eine andere Kupferelektrode. Zwischen diese Elektrode und das Kupferoxydul bringt man eine Schicht Aquadag, um eine Sperrwirkung an der Oberfläche infolge unvollständigen Kontaktes zu vermeiden. Man preßt das Ganze dann mit einem Druck von 300–500 kg/cm² zusammen und erhält auf diese Weise die beste Gleichrichterwirkung.

Hysteresis

Beim Durchmessen solcher Zellen stellte sich immer folgendes ein: Geht man von kleinen positiven oder negativen Vorspannungen zu höheren und dann wieder anschließend zu kleineren über, so liegen die Stromwerte bei diesen letzteren höher als anfangs. Am größten sind diese Differenzen bei kleinen Vorspannungen in der Fluß-

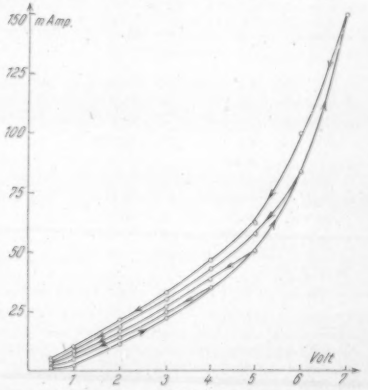

Fig. 9. Hysteresiskurven für die Flußrichtung des Gleichrichters. (Für die Sperrichtung verlaufen die Kurven ähnlich, nur sind die Differenzen der Stromwerte nicht so groß.)

richtung des Gleichrichters. Je höher die Vorspannung ist, von der aus man wieder zu niedrigeren geht, um so größer sind die Stromwerte, die sich dabei ergeben, wie die Fig. 9 zeigt. Mehrfach sofort hintereinander und auch in längeren Zeitabständen ausgeführte Messungen ergaben immer wieder dieses Ergebnis.

Es fragt sich nun, ob dies auf einer langsamen Diffusion von Lockerstellen beruht oder ob es, wie beim Magnetismus, eine von der Frequenz unabhängige Hysteresis ist.

Zur Klärung dieser Frage wurden folgende Versuche ausgeführt:

Mit Hilfe eines federnden Unterbrechers wird an den Gleichrichter zunächst eine Batterie angeschlossen und dann ein Spiegelgalvanometer, dessen erster maximaler Ausschlag gemessen wurde. Hierbei zeigte sich, daß dieser mit höherer Spannung und längerem Kontakt zwischen Gleichrichter und Batterie erst rasch und dann langsamer größer wurde. Dies ist in Fig. 10 dar-

gestellt, wobei Voraussetzung ist, daß die Zeit des Umschaltens von der Batterie auf das Spiegelgalvanometer gleichbleibt. Variiert man

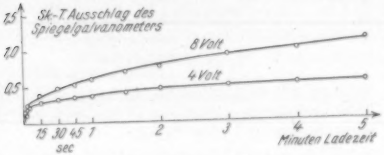

Fig. 10. Ausschlag des Spiegelgalvanometers für gleiche Umschaltdauer, aber verschiedene Vorspannung und verschiedene Dauer des Batterieanschlusses.

diese Zeit, so nehmen die Ausschläge mit zunehmender Umschaltdauer in der in Fig. 11 dargestellten Art ab. Für kleinere Zeiten bis zu 6 Sekunden ist noch eine Darstellung in der Fig. 12 gegeben.

Die Kurven sind folgendermaßen zu verstehen: Der Gleichrichter wirkt als Kondensator, wobei die Sperrschicht die Trennung zwischen den Kondensatorplatten hervorruft. Eine solche Kondensatorentladung ist in der Fig. 13 dargestellt.

Wenn es sich um eine reine Kondensatorentladung handelte, müßte das Galvanometer einen ersten Maximalausschlag geben und dann mit seiner Eigenschwingung von etwa 10 Sekunden auspendeln. Der Ausschlag geht aber langsam im Verlauf von ungefähr 4 Minuten auf Null zurück. Wir haben also bei der Entladung des Gleichrichters die eines Kondensators über einen sehr großen Widerstand R vor uns, der in Reihe mit der Kapazität C liegt. Außerdem ist der

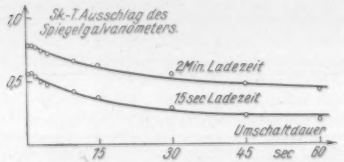

Fig. 11. Ausschlag des Spiegelgalvanometers für gleiche Vorspannung (8 Volt) bei Variationen der Umschaltdauer und der Dauer des Batterieanschlusses.

Kondensator durch einen Widerstand R' überbrückt, so daß er langsam leer läuft, wenn man mit dem Umschalten auf das Galvanometer lange wartet. R wird um so größer sein, je weniger Lockerstellen vorhanden sind.

Außerordentlich merkwürdig ist der Anstieg des Galvanometerausschlages von 0–3 Sekunden Umschaltdauer (siehe Fig. 12). Er kann zwanglos durch eine Veränderlichkeit von R mit der Zeit folgendermaßen erklärt werden: Während des

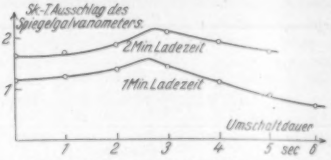

Fig. 12. Ausschlag des Spiegelgalvanometers wie in Fig. 11, nur für kürzere Umschaltdauer.

Ladens werden entsprechend der Wagnerschen Theorie[1]) die Lockerstellen durch eine Art Elektrolyse von der Sperrschicht fortgeführt und dadurch R vergrößert. Schalte ich rasch um, so entlädt sich der Kondensator zunächst über einen sehr hohen Widerstand, wobei Strom und Anfangsausschlag des Spiegelgalvanometers klein sind, dafür aber um so länger anhalten. Warte ich mit dem Umschalten, so diffundieren die Lockerstellen wieder zur Sperrschicht zurück, womit R kleiner, der Anfangsstrom und der erste Maximalausschlag des Spiegelgalvanometers größer werden. Warte ich noch länger, so überwiegt die Entladung des Kondensators während der Wartezeit über R', und der erste Ausschlag wird kleiner, wie ja auch die Kurve der Entladung in Fig. 11 zeigt. Die gesamte Ladungsmenge

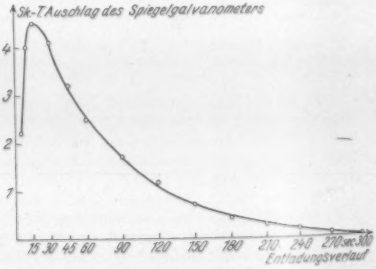

Fig. 13. Verlauf der Entladung einer Cu_2O-Gleichrichterzelle.

($\int i\,dt$), welche die Gleichrichterzelle bei kleinerer Umschaltdauer abgibt, ist trotzdem größer als die bei längerer Umschaltdauer.

Die beschriebenen Versuche führen uns also auf die Vorstellungen, die mit Wagner übereinstimmen:

1) Physik. Zeitschr. **32**, 641, 1931.

a) Bei Stromlosigkeit ist eine bestimmte Konzentration der Lockerstellen und davon abhängig eine bestimmte Leitfähigkeit vorhanden.
b) Bei Strom in Sperrichtung werden die Lockerstellen aus der Sperrschicht weggeführt, d. h. R steigt langsam im Laufe von mehreren Sekunden an.
c) Bei Strom in der Flußrichtung werden die Lockerstellen zur Sperrschicht hingeführt, womit R sinkt.
d) Beim Unterbrechen stellt sich langsam der unter a) angegebene Zustand wieder her.

Erklärung der Hysteresiserscheinung beim Gleichrichtereffekt

Auf Grund der oben geschilderten Wagnerschen Anschauung sind die Kurven der Fig. 9 folgendermaßen zu erklären:

Geht in der Flußrichtung der Zelle ein Strom hindurch, so wandern die Lockerstellen zur Sperrschicht hin und verursachen hier eine bessere Leitfähigkeit. Da sich diese aber nicht bei kurzer Unterbrechung des Stromes wieder von ihr entfernen, so muß, auch wenn ich dann zu kleineren Vorspannungen zurückgehe, ein höherer Strom als zuerst fließen, da anfangs die Leitfähigkeit im Innern des Cu_2O noch nicht so groß war.

Um noch festzustellen, ob die Hysteresiserscheinung abhängig ist von der Frequenz der angelegten Spannungen, wurde der im Gleichrichter bei verschieden hoher Vorspannung entstehende Strom über einen Widerstand geleitet, der zwischen den Eingängen eines dreistufigen Gleichstromverstärkers lag, von dem aus es dann an die Ablenkplatten einer Braunschen Röhre ging. Der rotierende Stromunterbrecher, dessen Tourenzahl mit Hilfe eines Widerstands zu regeln war, wurde so gebaut, daß die Vorspannungen für den Gleichrichter in der Reihenfolge 2, 4, 8, 4–2, 4, 8, 4–2 usw. Volt wechselten. Dazwischen lag jeweils die Nullspannung. Dementsprechend entstehen in der Gleichrichterzelle verschiedene Ströme, die über das Potentialgefälle und den Verstärker den Elektronenstrahl der Braunschen Röhre verschieden weit ablenken, so daß jede Vorspannung einen Punkt ergibt. Es müssen also entsprechend den drei Vorspannungen von 2, 4, 8 Volt und der Nullspannung 4 Punkte vorhanden sein.

Ist nun eine hysteresisartige Erscheinung vorhanden, dann muß sie bei 2 und 4 Volt auftreten. Wir erhalten dann statt der 4 also 6 Punkte auf dem Leuchtschirm der Braunschen Röhre. Ausgehend von 240 Spannungswechseln in der Sekunde bis zu 4 Wechseln in der Sekunde war erst bei ungefähr 10–14 Wechseln in der Sekunde ein Breiterwerden der Punkte, die den Vorspannungen 2 und 4 Volt entsprechen, zu bemerken. Erst wenn man dazu übergeht, Punkt für Punkt nacheinander in der oben angegebenen Reihenfolge photographisch aufzunehmen, so lösen sich die Punkte für 2 und 4 Volt in je 2 Punkte auf (Fig. 14).

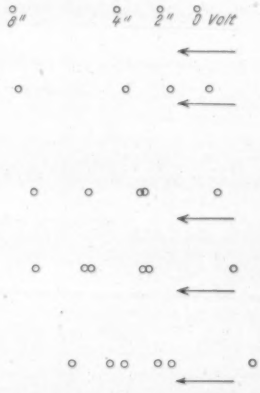

Fig. 14. Abbildung des Elektronenstrahles auf dem Leuchtschirm der Braunschen Röhre. (Oben hohe und unten sehr niedrige Frequenzen [Pause der photographischen Aufnahme].)

Hiermit ist festgestellt, daß diese Erscheinung erst bei außerordentlich kleinen Frequenzen auftritt, die praktisch wohl ohne Bedeutung sind.

Betrachtungen über die Sperrschichtgleichrichtung

Überblickt man alle Versuche, so ergeben sich über den Mechanismus der Gleichrichtung in Sperrschichten folgende zwei Möglichkeiten der Erklärung.

Man kann die Sperrschicht ansehen als extrem sauerstoffarme Kupferoxydulschicht. Nach C. Wagner findet hier ein elektrolytisches Zu- und Abwandern der Lockerstellen (Elektronenleffektstellen) statt. Dies hat aber für hohe Frequenzen keine Gültigkeit.

Eine andere Erklärung ist die, daß die Sperrschicht ein submikroskopisch kleiner Vakuumspalt ist. Eine Luftschicht kann man dort nicht annehmen, da hierzu die Luftmoleküle zu groß sind. In diesem Vakuumspalt findet kalte Elektronenemission statt. Für diese Erklärung sprechen die Druckversuche, welche ergaben, daß

die Gleichrichterwirkung bei genügend hohem Druck verschwindet. Dabei wurde die Oberfläche des Gleichrichters nicht verletzt. Er gewann auch durch nochmaliges Erhitzen im Glühofen bei derselben Temperatur seine Eigenschaften nicht zurück. Eine sauerstoffarme Schicht läßt sich aber durch Druck nicht beseitigen, wohl ein Vakuumspalt.

Eine weitere Stütze dieser Erklärung gibt uns die Tatsache, daß die Grenzen der Cu_2O-Kristalle nicht identisch mit denen der Cu-Kristalle sind, so daß diese nicht flächenhaft aufeinander liegen, sondern nur in einzelnen Punkten zusammenhaften, welches auch das leichte Abspringen der Cu_2O-Schicht beim Abschrecken erklärt.

Der Cu_2O-Gleichrichter funktioniert auch bei verhältnismäßig hohen Frequenzen.

Die Abnahme der Gleichrichtung erklärt sich nach der Arbeit von W. Meyer und A. Schmidt[1]) dadurch, daß an der Sperrschicht nicht die volle Spannung, sondern eine durch Sperrschichtkapazität und Oxydulschichtwiderstand geteilte Spannung liegt, die Gleichrichtung selbst aber frequenzunabhängig ist. Eine solche frequenzunabhängige Gleichrichtung ist aber nur mit Hilfe der trägheitslos arbeitenden kalten Entladung, nicht mit einer trägen Diffusionserscheinung zu erklären. Die Wagnersche Diffusionstheorie wird vielmehr zur Erklärung der hysteresisartigen Erscheinung gebraucht.

Bei der Gleichrichtung handelt es sich also um eine komplexe Erscheinung, in der beide Erklärungsvorschläge, die der kalten Entladung und der Wagnerschen Diffusionserscheinung, Verwendung finden.

Zusammenfassung

Es wird die Herstellung von Kupferoxydulgleichrichterplatten beschrieben.

An Hand von Kurven und theoretischer Berechnung wird das Wachstum des Cu_2O in Abhängigkeit von Oxydationsdauer, Temperatur und Luftdruck dargestellt.

Die erhaltenen Gleichrichteraggregate werden auf Leitfähigkeit und Gleichrichterwirkung untersucht. Daraus ergibt sich der am besten arbeitende Gleichrichter folgendermaßen: Man oxydiert das Kupfer $^1/_2$ Stunde lang bei 900° C und 10–15 mm Luftdruck im Glühofen, tempert 2 Stunden bei 450° C und benutzt als Kontaktsubstanz zwischen Cu_2O und Gegenelektrode Aquadag. Besser wird die Gleichrichtung noch dadurch, daß man das Aggregat mit 300 bis 500 kg/cm² zusammenpreßt.

Die Erscheinungen der auftretenden Hysteresis werden auf Grund der durchgeführten Versuche dahingehend erklärt, daß die Gleichrichtung auf kalter Elektronenentladung im Vakuumspalt zwischen Cu und Cu_2O beruht, während die Hysteresis auf die Ionenwanderung zurückzuführen ist.

1) Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 11, 1933.

Literaturverzeichnis

Arbeiten aus den Handbüchern für Physik und sonstige über Elektronenemission, Wellenmechanik, Statistik, Elektrisches Leitvermögen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. Physik. Zeitschr. **31**, 139, 1930.

B. Lange, Über eine neue Art von Photozellen. Physik. Zeitschr. **31**, 964, 1930.

W. Feitknecht, Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Zeitschr. f. Elektrochemie **35**, 142, 1929.

Auwers und Kerschbaum, Über Sperrschichtphotozellen. Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

Kerschbaum, Über eine Methode zur Trennung des Sperrschichtphotoeffektes vom inneren Photoeffekt an Zellen aus kristallinen Halbleitern. Naturwiss. **18**, 832, 1930.

Schottky, Über die Entstehung der Photoelektronen in Cu_2O-Photozellen. Physik. Zeitschr. **31**, 913, 1930.

Duhme und Schottky, Über Sperr- und Photoeffekte an der Grenze von Cu_2O gegen aufgestäubte Metallschichten. Naturwiss. **18**, 735, 1930.

Schottky und Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Cu_2O-Schichten. Physik. Zeitschr. **30**, 839, 1929.

Schottky, Störmer und Waibl, Über Gleichrichterwirkung an der Grenze von Cu_2O gegen aufgebrachte Metallelektroden. Zeitschr. f. Hochfrequenz **37**, 162 und 175, 1931.

B. Lange, Über die spektrale Empfindlichkeit von Sperrschichtphotozellen. Naturwiss. **19**, 525, 1931.

W. V. Geel, Zur Wirkung der Gleichrichter. Zeitschrift f. Phys. **61**, 765, 1931.

Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Cu_2O-Kristallen. Physik. Zeitschr. **32**, 554, 1931.

Schottky, Kalte Elektronenemissionen. Zeitschr. f. Phys. **14**, 87, 1923.

Perucca und Oraglio, Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O-Gleichrichtern. Ann. d. Phys. **10**, 257, 1931.

B. Lange, Photozellen in Wissenschaft und Technik. Naturwiss. **19**, 103 und 128, 1931.

Waibl und Schottky, Über die Natur der Sperrschicht bei Cu_2O-Gleichrichtern. Naturwiss. **20**, 297, 1932.

Bulian und Schreiber, Beitrag zum Kristall- und Sperrschichtphotoeffekt. Naturwiss. **20**, 506, 1932.

Scharf und Weinbaum, Strukturuntersuchung des Cu_2O-Gleichrichters. Physik. Zeitschr. **33**, 336, 1932.

Dember, Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. Physik. Zeitschr. **33**, 207, 1932.

Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. Physik. Zeitschr. **33**, 209, 1932.

Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Cu_2O-Kristallen. Physik. Zeitschr. **32**, 554, 1931.
Dember, Über eine Kristallphotozelle. Physik. Zeitschr. **32**, 856, 1931.
Schottky, Leitungs- und Photoeffekte an Sperrschichten. Physik. Zeitschr. **32**, 833, 1931.
Lange, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. Physik. Zeitschr. **32**, 850, 1931.
Sheppard und Vanselow, Bemerkung über lichtelektrische Zellen und die Bildung von Photoelektronen. Physik. Zeitschr. **32**, 454, 1931.
Körösy und Selényi, Über ein physikalisches Modell der Sperrschichtphotozellen. Physik. Zeitschr. **32**, 847, 1931.
Perucca, Neue Resultate über Sperrschichtphotozellen. Physik. Zeitschr. **32**, 890, 1931.
Waibl, Der Becquerel-Effekt von Cu_2O als Sperrschichtphotoeffekt. Zeitschr. f. Phys. **76**, 281, 1932.
Rupp, Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an Sperrschicht- und Kristallphotozellen. Zeitschr. f. Phys. **76**, 597, 1932.
Perucca und Deaglio, Ist Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? Zeitschr. f. Phys. **72**, 102, 1931.
Torres, Mikrographische Untersuchung der Cu_2O-Gleichrichter. Zeitschr. f. Phys. **74**, 770, 1932.
Tamm und Schubin, Zur Theorie des Photoeffektes an Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **68**, 97, 1931.
Waibel und Schottky, Einige neue Feststellungen über den Sperrschichtphotoeffekt. Physik. Zeitschr. **33**, 583, 1932.
Wolff, Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. Physik. Zeitschr. **38**, 521, 1932.
Teichmann, Das elektrische Verhalten von Grenzschichten. Ann. d. Phys. **13**, 649, 1932.
F. Bloch, Wellenmechanische Diskussion der Leitungs- und Photoeffekte. Physik. Zeitschr. **32**, 881, 1931.
L. Nordheim, Zur Theorie der Detektorwirkung. Zeitschr. f. Phys. **75**, 434, 1932.
Waibel, Betrachtungen über Detektorwirkung. Zeitschr. f. Phys. **75**, 423, 1932.
Jg. Kurtschatow, Sperrschichtphotozellen und Gleichrichter. Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **1**, 5, 1932.
Rupp, Eine Beeinflussung des Photoelektronenstromes in Sperrschichtzellen durch magnetische Felder. Naturwiss. **20**, 253, 1932.
Bergmann, Über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Sperrschichtphotozellen. Physik. Zeitschr. **33**, 17, 1932.
G. Mönch, Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit. Zeitschr. f. Phys. **78**, 728, 1932.
Teichmann, Abhängigkeit des Vorderwandeffektes von Intensität, Vorspannung, Temperatur und Lichtgeschwindigkeitsänderung. Zeitschrift f. Phys. **67**, 192, 1931.
B. Schönwald, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Ann. d. Phys. **15**, 395, 1932.
W. V. Houston, Elektronenemission kalter Metalle. Zeitschr. f. Phys. **47**, 33, 1928.
H. Klumb, Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Zeitschr. f. Phys. **47**, 652, 1928.
Goldmann und Lukassiewitsch, Über die Abhängigkeit der EMK. von Cu_2O-Photozellen von Beleuchtungsstärke und Wellenlänge. Physik. Zeitschr. **34**, 66, 1933.
W. Meyer und A. Schmidt, Messungen an Sperrschichtgleichrichtern. Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 11, 1933.
R. Schulze, Untersuchungen über den inneren lichtelektrischen Effekt an Metallen. Physik. Zeitschr. **34**, 381, 1933.
G. Mönch, Thermo- und Voltaspannungen des Cu_2O. Naturwiss. **21**, 367, 1933.
Anna Joffé und A. Joffé, Über den Photoeffekt in Kupritkristallen. Zeitschr. f. Phys. **82**, 754, 1933.
W. Diestler und G. Mönch, Austrittsarbeit und Atomabstand. Zeitschr. f. Phys. **84**, 271, 1933.
F. Hlucka, Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt in Abhängigkeit von Metalloberfläche und bei Legierungen. Zeitschr. f. Phys. **84**, 364, 1933.
G. Mönch, Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall. Zeitschr. f. Phys. **83**, 247, 1933.
G. Mönch und St. Stechhöfer, Thermo- und Voltaspannungen des Cu_2O. Zeitschr. f. Phys. **84**, 59, 1933.
E. Engelhard, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Mechanismus und Ursprung der Dunkelleitung und der elektrischen Leitung in Cu_2O. Ann. d. Phys. **17**, 501, 1933.
Le Blanc, H. Sachse und H. Schöpel, Die Elektronenleitfähigkeit der Kupferoxyde. Ann. d. Phys. **17**, 334, 1933.
Körösy und Selényi, Sperrschichtphotoeffekt und die Einsteinsche Beziehung. Physik. Zeitschrift **34**, 716, 1933.
G. Mönch und R. Stühler, Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Kuprit. Zeitschr. f. Phys. **85**, 131, 1933.
K. Bethe und H. Fröhlich, Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Fränkel oder magnetische Wechselwirkungen der Metallelektronen. Zeitschr. f. Phys. **85**, 389, 1933.
W. Kroll, Zur Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle. Zeitschr. f. Phys. **85**, 398, 1933.
B. Abendroth, Über den Einfluß der adsorbierenden Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit. Zeitschr. f. Phys. **85**, 530, 1933.
W. Bulian, Untersuchungen an Cu_2O-Photozellen. Physik. Zeitschr. **34**, 745, 1933.
F. Rother und H. Bomke, Über die Berechnung der Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten. Zeitschr. f. Phys. **86**, 231, 1933.
Güntherschulze, Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken und ihre Beziehung zur Theorie des elektrischen Durchschlags. Zeitschr. f. Phys. **86**, 778, 1933.
W. v. Geel und H. Emmens, Über die Gleichrichtung. Zeitschr. f. Phys. **87**, 220, 1934.
F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz. Zeitschr. f. Phys. **59**, 208, 1930.
F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Metallgittern. Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1928.
F. Bloch, Wellenmechanische Diskussion der Leitungs- und Photoeffekte. Physik. Zeitschr. **32**, 881, 1931.
B. Abendroth, Über den Einfluß der adsorbierenden Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit. Zeitschr. f. Phys. **85**, 530, 1933.

A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle. Naturwiss. **22**, 49, 1934.

Schottky und Waibel, Die Elektronenleitung des Cu_2O. Physik. Zeitschr. **34**, 858, 1933.

Rother und Bomke, Neue Fortschritte auf dem Gebiet der Sperrschichtphotozelle. Physik. Zeitschrift **34**, 865, 1933.

Suhrmann, Über den äußeren lichtelektrischen Effekt bei tiefen Temperaturen. Physik. Zeitschrift **34**, 877, 1933.

K. Mitshell, The Theory of the Surface Photoelectric effect in metals. Proc. of Roy. Soc. 146, 442, 1934.

G. Mönch, Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Cu_2O. Zeitschr. f. Phys. **90**, 576, 1934.

Bomke, Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität. Zeitschrift f. Phys. **90**, 542, 1934.

G. Mönch, Volta- und Thermospannung des Cu_2O. Zeitschr. f. Phys. **91**, 124, 1934.

G. Mönch, Kristallphotoeffekt. Zeitschr. f. Phys. **91**, 253, 1934.

Suhrmann und Schallamach, Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besetzter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. Phys. **91**, 775, 1934.

G. Kapp, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Ann. d. Phys. **22**, 257, 1935.

Newton Underwood, Photoelectric Properties of the (100) and (111) Faces of a single Coppercristal. Phys. Review **47**, 502, 1935.

N. Kalabuschow, Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika. Zeitschrift f. Phys. **93**, 702, 1935.

G. Groetzinger, Über die Beeinflussung des Kristallphotoeffektes durch ein magnetisches Feld. Physik. Zeitschr. **36**, 169, 1935.

Behrendt, Versuch einer Erklärung der Spontanphotoströme in Halbleitern. Naturwiss. **23**, 146, 1935.

W. Leo und C. Müller, Frequenzuntersuchungen an Photozellen. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **19**, 26, 1935.

Auwers, Halleffekt an Cu_2O. Zeitschr. f. Phys. **93**, 90, 1935.

Gudden, Halleffekt an Cu_2O. Naturwiss. **13**, 237, 1925.

W. Boulian, Untersuchungen an Cu_2O-Photozellen. Physik. Zeitschr. **36**, 33, 1935.

W. Leo und C. Müller, Frequenzuntersuchungen an Photozellen. Physik. Zeitschr. **36**, 113, 1935.

Rukop, Schottky und Suhrmann, Elektronen aus äußeren Grenzflächen. Physik in regelmäßigen Berichten **3**, 133, 1935.

Gudden und Schottky, Probleme der Ionen- und Elektronenleitung in nichtmetallischen festen Körpern. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 323, 1935.

C. Wagner, Fehlordnungserscheinungen in Ionengittern als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 327, 1935.

W. Meyer, Beitrag zur Elektrizitätsleitung in Halbleiterwerkstoffen. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 355, 1935.

Mönch, Thermospannung, Peltierwärme und Photospannung am Element Cu-Cu_2O-CO. Zeitschrift f. techn. Phys. **16**, 361, 1935.

Waibel, Über die elektrische Leitfähigkeit des Cu_2O im Gleichgewicht mit seinen Nachbarphasen. Zeitschr. f. techn. Phys. 16, 366, 1935.

R. Holm und B. Kirschstein, Über den Widerstand dünnster Fremdschichten in Metallkontakten. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 488, 1935.

W. Kluge, Versuche zur Klärung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität an verschiedenen Oberflächenschichten. Zeitschr. f. Phys. **96**, 691, 1935.

E. Rudberg, Energy Distribution of Electrons in the Photoelectric Effect. Phys. Rev. **48**, 811, 1935.

Schottky und Waibel, Elektronenleitung des Cu_2O. Physik. Zeitschr. **36**, 912, 1935.

B. Brauer, Zum elektrischen Verhalten von Kupritkristallen. Ann. d. Phys. **25**, 609, 1936.

A. Smekal, Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung fester Ionenleiter. Physik. Zeitschr. **37**, 150, 1936.

F. Trey, Die Zerstörung einer adsorbierten Sperrschicht durch Druck. Physik. Zeitschr. **37**, 213, 1936.

W. I. Müller, Zur Theorie der Sperrschicht beim Aluminium. Zeitschr. f. Elektrochemie u. angew. phys. Chemie **42**, 166, 1936.

Bergmann und Häußler, Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern. Zeitschr. f. Phys. **100**, 50, 1936.

G. Mönch, Peltierwärme am Element Cu-Cu_2O-Cu. Zeitschr. f. Phys. **100**, 321, 1936.

A. L. Hughes, Photoconductivity in Crystals. Rev. of mod. Phys. **8**, 294, 1936.

G. Mönch, Thermospannungen am Element: Metall-Halbleiter-Metall. Ann. d. Phys. **26**, 32, 1936.

W. Hartmann, Über künstliche Sperrschichten an elektrischen Halbleitern mit verschiedenem Leitungstypus. Zeitschr. f. techn. Phys. **17**, 436, 1936.

Hartmann und Schottky, Über den Sinn der Gleichrichterwirkung bei Überschuß- und Defekthalbleiter. Naturwiss. **24**, 558, 1936.

A. Smekal, Nichtmetallische Elektronenleiter. Physik in regelmäßigen Berichten **4**, 173, 1936.

Behrendt, Zur Erklärung des lichtelektrischen Effekts. Physik. Zeitschr. **37**, 886, 1936.

F. Hund, Übersicht über das Verhalten der Materie bei sehr hohen Drucken und Temperaturen. Physik. Zeitschr. **37**, 853, 1936.

W. Hartmann, Über künstliche Sperrschichten an elektronischen Halbleitern von verschiedenem Leitungstypus. Physik. Zeitschr. **37**, 862, 1936.

Waibel, Über den Aufbau der Sperrschichten bei Cu_2O-Gleichrichtern. Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **15**, 75, 1936.

A. Smekal, Metallische Elektronenleiter. Physik in regelmäßigen Berichten **4**, 193, 1936.

Fr. Renner, Zur Theorie des atomaren lichtelektrischen Effektes. Ann. d. Phys. **29**, 11, 1937.

G. Groetzinger und J. Lichtschein, Über eine Volumgleichrichterwirkung in belichteten Cu_2O-Kristallen. Physik. Zeitschr. **38**, 292, 1937.

M. Knoll und F. Schröter, Elektronische Bild- und Zeichenübertragung mit Isolator- bzw. Halbleiterschichten. Physik. Zeitschr. 38, 330, 1937.

R. W. Pohl, Über den Einfluß der Temperatur auf den lichtelektrischen Primärstrom in Kristallen. Ann. d. Phys. **29**, 239, 1937.
A. N. Kronhaus, Wirkung von Röntgenstrahlen auf Cu_2O-Photozellen im Vakuum. Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **9**, 461, 1936.
G. Faltz, Verhalten von Halbleitern. Über die innere lichtelektrische Wirkung im Kristallin-Cu_2O. Ann. d. Phys. **30**, 193, 1937.
F. Hommel, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Magnetische Messungen an Cu_2O. Ann. d. Phys. **30**, 467, 1937.
R. I. Kashman, Effect of Temperature on Photoelectric Emission. Phys. Rev. **52**, 512, 1937.
Gundermann, Hauffe und Wagner, Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an Cu_2O. Zeitschr. f. phys. Chemie, (B), **37**, 148, 1937.

Hamburg, Institut für angewandte Physik der Hanseatischen Universität, Dezember 1937.

(*Eingegangen 4. April 1938*)

Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin

Von S. Arrhenius

Einleitung

In den letzten Jahren sind viele Untersuchungen[1][2][3][4] über die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften von hochmolekularen Substanzen bei hohen Frequenzen gemacht worden, um die Relaxationszeit und das Dipolmoment zu bestimmen. Die erstgenannte Größe ist eine Funktion der Ausdehnung der Molekeln, die zweite Größe rührt von der elektrischen Ladungsverteilung in den Molekeln her und hat für kleine Molekeln einen bestimmten Wert. Das Ziel dieser Arbeit ist erstens eine möglichst genaue Bestimmung der Relaxationszeit und des Dipolmoments für Kohlenoxydhämoglobin, zweitens aber auch die Erörterung der Frage, ob das bei dem hier verwendeten Präparat gefundene Moment auch bei anderen Hämoglobinlösungen zu erwarten ist.

Theorie

Nach Debye[5] ist die Formel für die molare Polarisation in einem Feld mit der Frequenz $\nu(\omega = 2\pi\nu)$:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha_0 + \frac{1}{3kT}\frac{\mu^2}{1 + i\omega\tau}\right). \quad (1)$$

M bedeutet das Molekulargewicht, d das spezifische Gewicht des Mediums, N ist Loschmidtsche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, μ das Dipolmoment der Molekel und τ ihre Relaxationszeit. ε stellt eine komplexe Größe dar, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, wobei ε' die bei der Frequenz ν gemessene Dielektrizitätskonstante ist, ε'' dagegen gleich $18 \cdot 10^{11} \cdot \frac{\varkappa}{\nu}$, $\varkappa$ ist das vom Verschiebungsstrom herrührende Leitvermögen. Setzt man in Formel (1) $\omega = \infty$, so geht sie in die Clausius-Mossottische Formel der optischen Polarisation über:

$$P_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{M}{d} = \frac{r^2 - 1}{r^2 + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\alpha_0 \quad (2)$$

(r ist der Brechungsindex).

Für $\omega = 0$ erhält man die elektrostatische Polarisation:

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \quad (3)$$

Aus diesen drei Formeln erhält man für den reellen Teil ε':

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 \omega^2\tau^2} + \varepsilon_0 . \quad (4)$$

Wird ε' als Funktion der Wellenlänge $\lambda\left(\lambda = \frac{2\pi c}{\nu}\right)$ aufgetragen, so bekommt man eine Kurve, die Dispersionskurve, die sich ε_0 und ε_s asymptotisch nähert. Die Relaxationszeit τ berechnet sich modellmäßig für ein Rotationsellipsoid mit den Achsen a und b in einem Medium mit der Viskosität η zu

$$\tau = \frac{4\pi a b^2}{kT}\eta \cdot \psi . \quad (5)$$

Ist die Molekel im wesentlichen einem langgestreckten Rotationsellipsoid ähnlich, d. h. ist ihre eine Achse a größer als die andere Achse b, so ist ψ nach F. Perrin[6]

$$\psi_1 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1 - \varrho^4}{\left[(2 - \varrho^2)\frac{\varrho^2}{\sqrt{1 - \varrho^2}} \ln\frac{1 + \sqrt{1 - \varrho^2}}{\varrho}\right] - \varrho^2} \left[\varrho = \frac{b}{a}\right], \quad (6a)$$

[1] J. W. Williams, Trans. Faraday Soc. **30**, 723, 1934. — [2] J. L. Oncley und J. W. Williams, Phys. Rev. **43**, 341, 1933. — [3] P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, Kolloid-Zeitschr. **81**, 62, 1937. — [4] S. Arrhenius, Journ. of Chem. Phys. **5**, 63, 1937. — [5] P. Debye, Polar Molecules, Chem. Catal. Co., New York 1929. Deutsche Ausgabe, S. Hirzel, Leipzig 1929. — [6] F. Perrin, Journ. de Phys. et le Rad. **7**, 497, 1934.

wenn die Molekel um ihre kleine Achse rotiert. Dreht sie sich dagegen um ihre große Achse, so wird

$$\Psi_2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{1 - \varrho^4}{\left[(1 - 2\varrho^2)\,\frac{\varrho^2}{\sqrt{1-\varrho^2}}\,\ln\frac{1+\sqrt{1-\varrho^2}}{\varrho}\right] + 1}. \tag{6b}$$

Diese Formeln sind alle auf ein homogenes Medium bezogen. Handelt es sich dagegen z. B. um eine Lösung, so addieren sich die Polarisationen, falls die Medien nicht stark aufeinander einwirken, d. h. assoziieren oder dissoziieren, nach der Formel:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\varrho_L} = P_1 f_1 + P_2 f_2. \tag{7}$$

Hier bedeutet ϱ_L die Dichte der Mischung. M_1 ist das Molargewicht der ersten Komponente und wird weiterhin als M_w (des Wassers) bezeichnet; M_2 das der zweiten Komponente, des Proteins; es wird deswegen mit M_p bezeichnet. P_1 ist die Polarisation des Wassers (P_w), P_2 die des Proteins (P_p) und

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \qquad f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \tag{8}$$

wo n_1 und n_2 die Zahlen der Molekeln 1 bzw. 2 in einem Kubikzentimeter sind. Nun ist aber das Molekulargewicht des Proteins M_p mehr als tausendmal größer als das des Wassers M_w; außerdem pflegt man die Konzentration des Proteins in Gewichtsprozenten, hier mit c bezeichnet, anzugeben. Unter diesen Umständen geht Formel (7) über in:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_w}{\varrho_L} \cdot \frac{100}{100 - c} = P_w + P_p \frac{c}{100 - c} \cdot \frac{M_w}{M_p}. \tag{9}$$

Diese Formel muß für jede beliebige Frequenz gelten. Trägt man die Dielektrizitätskonstanten

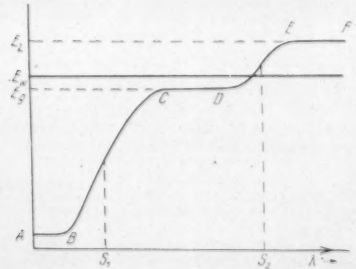

Fig. 1. Schematische Darstellung der Änderung der DK einer monodispersen Lösung mit der Wellenlänge.

einer Lösung als Funktion der Wellenlängen auf, so bekommt man eine Kurve von der Art der Fig. 1. Die beiden Kurvenstücke BC und DE sollen ähnlich verlaufen wie die Kurve, die aus der Formel (4) berechnet wird. Diejenige Wellenlänge, bei der ε' den Wert $\frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_0)$ erreicht hat, nennt man Sprungwellenlänge (λ_s). Für sie gilt:

$$\lambda_s = 2\pi c \cdot \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \tau \tag{10}$$

(c ist die Lichtgeschwindigkeit). Die Sprungwellenlänge des Wassers (in der Fig. 3 mit s_1 bezeichnet) liegt nach Esau und Bäz[1]) bei 1,80 cm, diejenige einer Hämoglobinlösung ungefähr bei 350 m (siehe unten). Bei Messungen der Dispersion der DK ist eine Genauigkeit von 2 Proz. kaum zu erreichen; ein Punkt, wo ε' den Wert

$$\frac{98}{100}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) + \varepsilon_0 = \frac{98}{100} \cdot \varepsilon_s + \frac{2}{100} \cdot \varepsilon_0 \tag{11a}$$

oder den Wert

$$\frac{2}{100}(\varepsilon_s - \varepsilon_0) + \varepsilon_0 = \frac{98}{100}\varepsilon_0 + \frac{2}{100} \cdot \varepsilon_s \tag{11b}$$

hat, ist praktisch nicht von der Asymptote ε_s bzw. ε_0 zu unterscheiden. Den ersten Wert, die obere „praktische" Asymptote, erreicht ε' schon bei einer Wellenlänge von 7,0 λ_s, den unteren bei einer Wellenlänge von $\frac{1}{7}\lambda_s = 0{,}1429\,\lambda_s$. Infolgedessen verläuft die Kurve zwischen $\lambda = 0{,}15$ m und $\lambda = 50$ m Wellenlänge praktisch parallel mit der x-Achse (in der Figur Strecke CD).

In diesem Gebiet CD können die Wassermolekeln dem Felde noch folgen, d. h. die Polarisation des Wasseranteils ist nach Formel (3) zu berechnen. Die Eiweißmolekeln können dem Feld gar nicht folgen, ihr Beitrag zur Polarisation ist deswegen nach Formel (2) zu erhalten. Die optische Polarisation des Eiweißstoffes ist indessen am besten aus Messungen der Brechungsindizes ihrer Lösungen zu ermitteln, wofür folgende Beziehung gilt:

$$P_{0p} = \frac{M_p}{c}\left[\frac{100}{\varrho_L}\,\frac{r_L^2 - 1}{r_L^2 + 2} - \frac{100 - c}{\varrho_w}\,\frac{r_w^2 - 1}{r_w^2 + 2}\right] \tag{12}$$

1) A. Esau und G. Bäz, Physik. Zeitschr. **38**, 774, 1937.

(r_L ist der Brechungsindex der Lösung, r_w der des Wassers, ϱ_L die Dichte der Lösung, ϱ_w die des Wassers). Führt man Formel (12) in Formel (9) ein, so bekommt man:

$$\frac{\varepsilon_{CD}-1}{\varepsilon_{CD}+2}=\frac{\varepsilon_w-1}{\varepsilon_w+2}\frac{\varrho_L}{\varrho_w}\left(1-\frac{c}{100}\right)+\frac{r_L^2-1}{r_L^2+2}-\frac{\varrho_L}{\varrho_w}\frac{r_w^2-1}{r_w^2+2}\left(1-\frac{c}{100}\right). \quad (13)$$

ε_{CD} ist die DK der Lösung im Wellenlängengebiet CD. Die DK des Wassers im statischen Felde wird hier und im folgenden gleich 80,24 gesetzt[1]), der Brechungsindex für Wasser r_w bei 6563 Å (H_α-Linie) gleich 1,33113 und ϱ_w gleich 0,99323. Formel (13) reduziert sich deswegen auf:

$$\frac{\varepsilon_{CD}-1}{\varepsilon_{CD}+2}=\varrho_L\left(1-\frac{c}{100}\right)0{,}76022+\frac{r_L^2-1}{r_L^2+2}. \quad (13a)$$

Die Formeln (13) und (13a) sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß das an den Eiweißmolekeln assoziierte Wasser eine nicht allzu beträchtliche Rolle spielt. Daß das nicht der Fall ist, wird unten gezeigt.

Die drei unbekannten Größen ε_s, ε_0 und τ lassen sich aus drei Punkten irgendwo auf der Kurve der Gleichung (4) berechnen. Doch kann ε_s auch ohne Schwierigkeit direkt gemessen werden. Wegen der großen Fehler bei höheren Frequenzen muß ε_0 geschätzt werden (ε_0 ist dabei gleich ε_{CD} der Figur und wird im folgenden mit ε_g bezeichnet). τ wird berechnet.

Für das Dipolmoment gilt im allgemeinen die Formel:

$$\mu=0{,}0127\cdot 10^{-18}\sqrt{(P_\infty-P_0)T}\ \text{cm}^{3/2}\,\text{grad} \quad \text{oder} \quad 0{,}0127\sqrt{(P_\infty-P_0)T} \quad \text{(Debye)}. \quad (14)$$

Berücksichtigt man, daß P_∞ der Formel (14) gleich P_p der Formel (9) ist, so wird

$$\mu=0{,}0127\sqrt{\frac{100}{c}\cdot\frac{M_p}{\varrho_L}\left|\frac{\varepsilon_L-1}{\varepsilon_L+2}-\frac{\varepsilon_g-1}{\varepsilon_g+2}\right|T} \quad \text{(Debye)}. \quad (15)$$

Dagegen wird das Moment mit P_{CD} aus der Formel (13a) berechnet:

$$\mu=0{,}0127\sqrt{\frac{M_p\cdot 100}{c}T\left|\frac{1}{\varrho_L}\left(\frac{\varepsilon_L-1}{\varepsilon_L+2}-\frac{r_L^2-1}{r_L^2+2}\right)-\left(1-\frac{c}{100}\right)0{,}76022\right|} \quad \text{(Debye)}. \quad (16)$$

ε_L ist die statische DK der Lösung.

Chemisches

Das dielektrische Verhalten von Hämoglobinlösungen ist schon von Errera[2]) und Marinesco[3]) untersucht worden. Letzterer suchte hauptsächlich aus dem Wert der DK zwischen 2 und 6 m Wellenlänge die Hydratation der Proteinmolekeln zu ermitteln. Die Ergebnisse der beiden Autoren weichen von meinem beträchtlich ab.

Das Kohlenoxydhämoglobin wurde nach G. Ettisch und G. Groscurth[4]) aus Schweineblut hergestellt. Die meisten Lösungen wurden am Tag der Messungen frisch elektrodialysiert. Die Lösungen sind mit der unangenehmen Eigenschaft behaftet, daß ihr Leitvermögen rasch ansteigt. Ob das damit zusammenhängt, daß es unmöglich ist, die Lösungen von Fermenten zu befreien oder ob z. B. sich ohne Katalysator ein Gleichgewicht zwischen Hämoglobin und seinen Abbauprodukten einstellt, ist nicht zu entscheiden und auch für die Messungen bedeutungslos. Aus diesem Grunde wurden aber alle Berechnungen, die auf den Messungen der „scheinbaren" Leitfähigkeit beruhen, vermieden. Frisch elektrodialysiertes Hämoglobin von 4 (Gewichts-) Proz. hatte eine Leitfähigkeit von $1{,}4\cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$, nach 16tägigem Stehen von $3{,}5\cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$. Die übrigen Konzentrationen verhielten sich proportional dazu. Das p_H der Lösung ist 6,80.

Apparatur

Sämtliche hier mitgeteilten Messungen sind nach der Brückenmethode vorgenommen worden. Das einfache Schaltschema zeigt Fig. 2. Als Stromquelle dient ein Hartleyoszillator, moduliert mit einer übergelagerten Frequenz von 1000 Perioden. Radioempfänger des Handels dienen als Stromindikator im Brückenzweig. Sie sind durch Hochfrequenztransformatoren an die

1) Die zwei Stellen hinter dem Komma der DK des Wassers sind unsicher. Der Wert ist der Arbeit von R. T. Lattey (Phil. Mag. **41**, 829, 1921) entnommen.

2) J. Errera, Journ. de Chim. Phys. **29**, 577, 1932.

3) N. Marinesco, Kolloid-Zeitschr. **58**, 225, 1932.

4) G. Ettisch und G. Groscurth, Biochem. Zeitschr. **266**, 441, 1933.

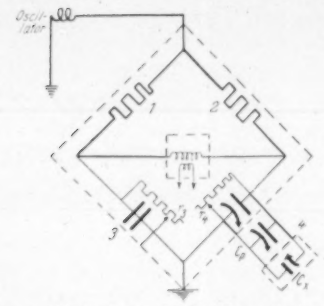

Fig. 2. Schaltschema der Brückenmethode. Die Widerstände der Zweige 1 und 2 betragen 1000 Ω. Unterhalb 600 m Wellenlänge wird eine Brücke mit festen Kondensatoren (2000 $\mu\mu$F) in den Zweigen 1 und 2 verwendet.

Brücke gekoppelt. Die variablen Widerstände r_3 und r_4 der Figur sind Elektrolytwiderstände, Silberelektroden in 1prozentiger $KAg(CN)_2$-Lösung. Ihre beweglichen Teile sind durch die Schirme geerdet. Alle Veränderungen werden im Brückenzweig 4 vorgenommen. Dadurch werden Fehler durch Selbstinduktion, Kontaktfehler usw. ausgeschaltet. Die Kapazität der Versuchszelle wird in zwei Stellungen der Zelle gemessen und die so erhaltene Kapazitätsdifferenz für die mit Lösung gefüllte Zelle mit

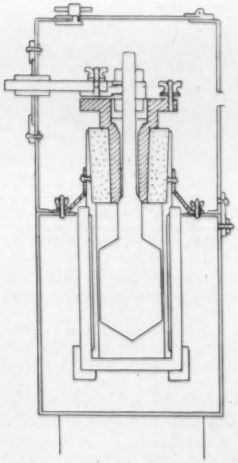

Fig. 3. Versuchszelle nach J. W. Williams.

der unter genau denselben Bedingungen erhaltenen Kapazität verglichen, die man mit Wasser vom selben Leitvermögen erhält.

Als Versuchszelle wurde hauptsächlich eine Zelle nach Williams und Albright (Fig. 3) benutzt. Ihre inneren Teile sind vergoldet. Die Isolation besteht aus Schwefel. Die Zelle taucht in einen kleinen Thermostaten. Der Rotor wird vollständig von der Umwelt abgeschirmt. Daneben wurde eine Zelle einfacherer Konstruktion benutzt (Fig. 4). Wie aus der Fig. 4 hervorgeht,

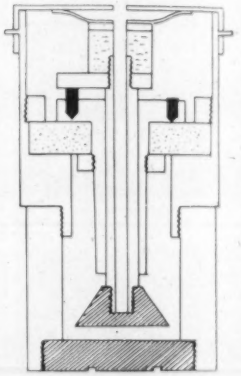

Fig. 4. Versuchszelle mit austauschbaren aktiven Oberflächen. Die austauschbaren Teile sind schraffiert. Punktiert ist die Glasisolation.

bewegt sich in der Zelle ein Stempel vertikal in einem Führungszylinder aus Messing, der durch einen eingeschraubten Isolationsring aus Glas genau in dem Statorteil befestigt ist. Der Abstand Stempelkopf-Statorboden ist durch gut geschliffene Nagelköpfe im Zylinder fixiert. Der Stempelkopf und der Statorboden können abgenommen werden, um eine Behandlung ihrer Oberfläche, d. h. Polieren, Schleifen, Probieren von verschiedenen Metallen als Kondensatormaterial usf., zu gestatten. Dies wurde gemacht, um zu prüfen, ob bei den Wellenlängen 500 bis 2000 m eine Polarisationskapazität vorhanden war[1]). Nichts deutet jedoch auf eine solche hin. Vor der Williamsschen Zelle hat diese unter anderem den Vorteil, daß sie bedeutend geringere Mengen Lösung erfordert, nur 5 cm³ statt 30 cm³.

1) Diese Vorsichtsmaßregel wurde wegen der bei abnehmenden Frequenzen gefundenen Verminderung der DK getroffen, wie sie z. B. Errera beobachtet hat.

Resultate

Die Dielektrizitätskonstanten einer 4,07 (gewichts-)prozentigen Hämoglobinlösung von der Leitfähigkeit $3{,}5 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und diejenigen des Elektrodialysates dieser Lösung mit der Konzentration von 3,90 Proz. und Leitfähigkeit $1{,}4 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Wellenlänge in m	Dielektrizitätskonstante (20°)		
	experimentell		berechnet
	alt dial.	neu dial.	
∞	—	—	87,20
1870	86,93	—	86,90
1850	—	86,95	—
1165	86,31	86,00	86,46
800	85,49	85,49	85,77
534	84,08	84,41	84,53
409	83,57	83,76	83,46
296	81,94	82,61	82,07
277,5	81,84	—	81,80
242,5	81,95	81,87	81,27
203	80,55	80,72	80,64
175	80,05	—	80,20
134	79,87	—	79,58
92,5	79,66	—	79,02
0	—	—	78,50

Aus den Werten der zweiten Spalte erhält man eine Relaxationszeit von $1{,}67 \pm 0{,}06 \cdot 10^{-7}$ sec, aus denen der dritten Spalte $1{,}73 \pm 0{,}10 \cdot 10^{-7}$ sec. Die Werte in der vierten Spalte sind nach Formel (4) unter Einsetzung von $\tau = 1{,}70 \cdot 10^{-7}$ sec, $\varepsilon_s = 87{,}2$ und $\varepsilon_\infty = 78{,}5$ berechnet. Die anderen Dispersionsserien, wo eine Berechnung der Relaxationszeit möglich ist, gaben für die 2,76prozentige Lösung $\tau = 1{,}71 \pm 0{,}13 \cdot 10^{-7}$ sec und für die 2,03prozentige Lösung $\tau = 1{,}56 \pm 0{,}12 \cdot 10^{-7}$ sec.

In der Fig. 5 sind die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Lösungen als Funktion an der Wellenlänge aufgetragen. Die für Wasser verwandte DK 80,24 ist als x-Achse ausgezogen. Die Kurven sind mit einem Wert von $1{,}70 \cdot 10^{-7}$ sec für τ berechnet. Die „Höhen der Punkte" sind gleich den zufälligen Fehlern gemacht worden.

Berechnet man eine Relaxationszeit des Hämoglobins aus dem Wert des Molekulargewichts = 68000 und des spezifischen Volumens = 0,749 [Svedberg und Fåhraeus[1]), Tiselius und Groß[2])], d. h. für eine Kugel mit dem Radius = 27,1 Å, so erhält man $\tau_0 = 0{,}625 \cdot 10^{-7}$ sec. Dies bedeutet, daß man einen Wert von $\psi = 2{,}72$ in Formel (5) einsetzen muß. Nach Formel (6a) bedeutet es, daß die Hämoglobinmolekeln ein Achsenverhältnis von 0,30 haben und um ihre kleine Achse rotieren, d. h. die elektrische Ladung ist ziemlich symmetrisch um die Rotationsachse (lange Achse) verteilt. Der Wert 0,30 bedeutet, daß das Ellipsoid, das die Form der Hämoglobinmolekel annähert, eine Länge von 120 Å und eine Breite von 36 Å haben muß.

Der aus den Sedimentations- und Diffusionskonstanten gefundene Wert des Dissymmetriefaktors f/f_0 (f ist die Reibungskonstante der Molekel, f_0 die einer Kugel ohne Wasserhülle mit demselben Molvolumen wie die Molekel) beträgt für Kohlenoxydhämoglobin 1,2. Nach A. Polson (unveröffentlichte Mitteilung) deutet dieser Wert auf ein Verhältnis: Länge zu Breite, von 0,27 hin. Die Genauigkeit dieses Wertes ist selbstverständlich bei weitem nicht so groß wie die des aus der Relaxationszeit berechneten, der auf die zweite Stelle sicher ist. Außerdem sind soeben Röntgenuntersuchungen an Methämoglobin von Bernal, Fankuchen und Perutz[1]) gemacht worden. Nach diesen ist die Länge der Molekel 109 Å, die Breite 32 Å in feuchtem Zustand.

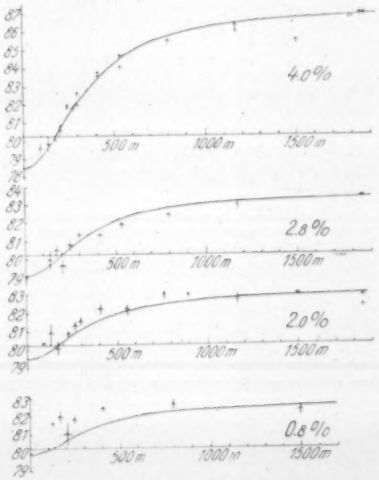

Fig. 5. Dispersionskurven von Kohlenoxydhämoglobin verschiedener Konzentrationen (20°).

1) T. Svedberg und R. Fåhraeus, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 430, 1926.
2) A. Tiselius und D. Groß, Kolloid-Zeitschr. **66**, 11, 1934.

1) J. D. Bernal, I. Fankuchen, und H. Perutz, Nature **141**, 523, 1938.

Tabelle II

Konzentration Gewichts-Proz.	Spezifisches Gewicht	Brechungsindex	ε_s	ε_g	Dipolmoment nach Formel(15)	Dipolmoment nach Formel(16)
0,46	0,99940	1,33199	81,86	80,06	23,3	44,5
0,59	0,99973	1,33224	81,63	80,00	19,8	42,6
0,68	0,99999	1,33245	82,22	79,98	21,4	43,2
0,84	1,00035	1,33303	82,65	79,90	21,4	42,6
1,70	1,00246	1,33425	83,00	79,50	16,9	41,6
2,03	1,00330	1,33498	83,10	79,40	15,9	41,1
2,76	1,00510	1,33642	83,45	79,10	14,8	40,7
3,93	1,00800	1,33852	87,20	78,55	17,1	41,7
4,07	1,00840	1,33880	87,20	78,50	16,9	41,5

Die Dipolmomente stehen in Tabelle II, und zwar in Spalte 6 die nach Formel (15) berechneten, in Spalte 7 die mit dem Brechungsindex [Formel (16)] berechneten. Aus der erstgenannten leitet sich ein Mittelwert des Dipolmomentes von 17,8 Debye ab; die andere Formel gibt dabei 41,6 Debye. Der Unterschied ist viel zu groß, um aus den Fehlern erklärt werden zu können. Die Formel (16), d. h. die Voraussetzung additiven Verhaltens der Polaritäten von Wasser und Eiweiß, ist also zu verwerfen. Mit anderen Worten: die Wasserhülle an den Proteinmolekeln spielt bei den Momentbestimmungen eine große Rolle. Diese Feststellung ist nicht neu. Marinesco hat sogar aus seinen Daten, die einen viel kleineren Wert von ε_g geben, eine Bestimmung der Hydratation auszuführen versucht, was freilich sehr gewagt scheint. Ich möchte nur auf die Größenordnung dieser Hydratation hinweisen. Das Dipolmoment der Proteinmolekel wird durch das angelagerte Wasser auf weniger als die Hälfte abgeschwächt. Eine Änderung der Wasserhülle muß also eine ebenso große Änderung des Dipolmomentes verursachen wie eine Änderung des Eiweißgerüstes selbst. Die Eiweißlösungen sind schwer ganz rein zu erhalten. Aminosäuren, Polypeptide, Fermente, Lipoide und Saccharide sind praktisch immer vorhanden und können Änderungen der Wasserhülle der Proteinmolekel verursachen. Ob das der Fall ist, wird eine spätere Untersuchung über „künstlich verunreinigte" Hämoglobinlösungen zeigen. Vorläufig darf aber der gefundene Wert des Dipolmomentes des Schweinehämoglobins, 17,8 Debye, nicht als allgemeingültig betrachtet werden.

Ich möchte zuletzt hervorheben, daß in einem Spezialfalle die Formel (16) mit Verwendung des Brechungsindex bei Dipolmessungen einwandfrei ist — nämlich falls das so erhaltene Moment den Wert Null hat.

Herrn Professor The Svedberg erlaube ich mir meinen Dank für sein Interesse an dieser Arbeit auszusprechen.

Upsala, Fysikalisk-Kemiska Institutionen, März 1938.

(Eingegangen 28. Mai 1938)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

E. Hamanke, Physik des Alltags. 55 Abb. 264 S. Stuttgart 1938. Frankh'sche Verlagshandlung. Geb. RM 4.80.

Das Bändchen will dem physikalisch interessierten Laien beim Lösen der Rätsel helfen, die ihm die Umgebung täglich mit ihren Erscheinungen, Kräften und Maschinen aufgibt. Es geht dem Verfasser nicht darum, oberflächliches Wissen über Modernstes zu erzielen, sondern er möchte wirkliches Verständnis gerade der Grundlagen wecken. Er behandelt deshalb — um ein paar Beispiele zu nennen — neben der Farbenphotographie und dem Fernsehen auch Begriffe wie Arbeit oder Uhren, an die die meisten schon zu sehr gewöhnt sind, als daß sie dort noch etwas Interessantes vermuten würden. Die einzelnen Begriffe werden jeweils auf einigen Seiten klar dargestellt, die Artikel sind alphabetisch geordnet. Der Verfasser hat besonderes Gewicht auf eine enge Verknüpfung mit der Erfahrung gelegt; wo solche aus dem täglichen Leben nicht erwartet werden kann, gibt er geschickt ausgewählte einfache Versuche an (die man alle zu Hause soll anstellen können). Eben diese enge Verbindung mit der Erfahrung und dem Experiment machen das Buch für den wirklich Interessierten sehr empfehlenswert; auch wer vor Laien über Physik vorzutragen hat und der Physiklehrer wird daraus manche Anregung schöpfen können. L. Bewilogua

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Gr.-8°. 8. Auflage, Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Redakt. E. Pietsch. Berlin 1937. Verlag Chemie:

1. Systemnummer 22: Kalium, Lieferung 3: Verbindungen mit Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur. XX und 289 S. Mit 16 Fig. RM. 47.— br.

Enthält die Salze des Kaliums mit den Säuren der beiden letzten Gruppen des periodischen Systems. Für den Physiker wertvoll sind wohl hauptsächlich die genauen Angaben über die physikalischen Daten weitverbreiteter und gewöhnlicher Salze, wie Kaliumbromid und Kaliumsulfat.

2. Systemnummer 22: Kalium, Lieferung 4: Verbindungen mit Bor und Kohlenstoff. XXV und 127 S. Mit 5 Fig. RM. 20.— br.

Aus dem Inhalt der Lieferung sind die technisch wichtigen Verbindungen Kaliumcarbonat (Pottasche), -cyanid, -formiat und -acetat hervorzuheben.

3. Systemnummer 24: Rubidium. X und 250 S. Mit 7 Fig. RM. 42.— br.

Ein ganzes Element mit all seinen atomphysikalischen, spektroskopischen, chemischen und sonstigen Eigenschaften wird hier wieder auf den Tisch des Hauses gelegt. Gegenwartsinteresse haben die bereits vier Gmelin-Seiten umfassenden Angaben über die Radioaktivität des Elementes.

4. Systemnummer 27: Magnesium. Teil A (Element), Lieferung 1: Vorkommen und Darstellung. III und 156 S. Mit 1 Fig. RM. 24.— br.

Nachdem das Aluminium, die Aluminiumlegierungen und die Magnesiumlegierungen bereits vorliegen, ist es vom Standpunkt der Leichtmetalltechnik besonders begrüßenswert, daß jetzt auch das Element Magnesium rasch (siehe Nr. 5 und 6) erscheint. Die vorliegende Lieferung bringt die gerade hierfür wichtigen lagerstättenkundlichen, hüttenmännischen und warenkündlichen Angaben.

5. Systemnummer 27: Magnesium. Teil A (Element), Lieferung 2: Eigenschaften des Metalls. VI und 215 S. Mit 10 Fig. RM. 34.— br.

Diese Lieferung ist, von den mechanischen Eigenschaften abgesehen, wieder mehr von wissenschaftlichem Interesse: sie enthält die Atomeigenschaften, darunter das Verhalten der vier radioaktiven künstlichen Isotopen, das elektrochemische, chemische, thermische und optische Verhalten des kompakten Metalls sowie die analytischen Nachweis- und Bestimmungsverfahren.

6. Systemnummer 27: Magnesium. Teil B (Verbindungen), Lieferung 1: Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogenen. VII und 200 S. Mit 15 Fig. RM. 31.— br.

Das gut untersuchte Magnesiumoxyd, das weit verbreitete Chlorid, die für den organischen Synthetiker wichtigen Organoverbindungen des Bromids und Jodids sind die erwähnenswertesten Punkte dieses in der gewohnten übersichtlichen Systematik gehaltenen Heftes.

7. Systemnummer 59: Eisen. Teil C (Prüfverfahren und Eigenschaften der Stähle), Lieferung 1: Härteprüfverfahren. Von Erich Franke. VII und 162 S. Mit 105 Fig. RM. 25.—.

Dem großen Abschnitt „Härte" wird hier eine Darstellung der Meßmethoden vorangestellt, um den späteren, die Resultate bringenden Text ein für allemal zu entlasten. Dies bringt mit sich, daß diese Lieferung insofern sich mehr als alle andern von dem Rahmen der Anorganischen Chemie entfernt, als sie eine prüftechnische und physikalische Monographie darstellt, die sich nicht einmal streng auf Eisen beschränkt. Ihr Erscheinen im „Gmelin" ist eigentlich nur durch ihre Aufgabe als Entlastungsventil zu rechtfertigen. Es wäre vielleicht wünschenswert, dieses meßtechnische Einzelwerk abseits vom Handbuch zugänglich zu machen.

8. Systemnummer 59: Eisen. Teil D (Magnetische und elektrische Eigenschaften der Stähle), Ergänzungsband 1: Nachträge zu den elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Eisen und seinen Legierungen. XV und 148 S. Mit 164 Fig. RM. 24.— br.

Hier wird erstmals das System erkennbar, nach dem der in seinem Erscheinen immerhin auf eine Reihe von Jahren verteilte „Gmelin" jeweils auf der Höhe der Zeit gehalten werden soll: Eine Neuauflage eines derartig gigantischen Werkes ist an sich kaum denkbar, auch bei der sich jetzt herausbildenden Struktur der Anorganischen Chemie nicht mehr zweckmäßig; es werden infolgedessen Ergänzungsbände geschaffen, die sich an die einzelnen Seiten des Hauptwerkes anschließen, ähnlich wie im „Landolt". Bei der raschen Entwicklung der hochmagnetischen Eisenlegierungen nimmt es nicht wunder, daß gerade dieser, 1936 erschienene, Teil es ist, der zuerst einer solchen Auffrischung unterliegt. Diese reicht von der Definition des Curiepunkts bis zu einem Markenverzeichnis.

9. Systemnummern 63 bis 68: Platinmetalle. Anhang: Legierungen der Platinmetalle. Patentsammlung, von A. Grützner und C. Götze. IV und 536 S. Keine Fig. RM. 54.— br.

Dieser Band, auch als eigenes Buch käuflich, reiht sich den bereits erschienenen Legierungssammlungen von Eisen, Aluminium und Magnesium in Inhalt und Aufbau vollständig an, nur daß die Aufnahme mehrerer Elemente in einem Band gewisse systematische Neuerungen erfordert. Man ist immerhin erstaunt, welche Fülle von Material (rund 8000 bis oktonäre Legierungen!) auf diesem doch recht speziellen Gebiet bearbeitet und patentiert ist.

G.-M. Schwab

H. Neuber, Kerbspannungslehre. Grundlage für genaue Spannungsrechnung. Gr.-8°. VII und 160 S. Mit 106 Abb. im Text und auf 1 Tafel. Berlin 1937. Julius Springer. RM 15.— brosch.

Unter dem Begriff „Kerbwirkung" versteht man die Einflüsse, welche Ungleichmäßigkeiten der Oberflächenform auf den Spannungsverlauf in einem Werkstück ausüben. Sie werden von der bisherigen Festigkeitslehre nicht genügend erfaßt.

Infolgedessen hat man sich bisher bemüht, sie experimentell zu ermitteln. Demgegenüber bedeutet die vorliegende Schrift einen kräftigen Vorstoß auf theoretischem Gebiet. Er gelingt im wesentlichen mit Hilfe eines vom Verfasser schon früher aufgestellten Drei-Funktionen-Ansatzes. Dieser enthält eine allgemeine räumliche Spannungsfunktion, welche sich aus drei Funktionen zusammensetzt, und liefert in einer Reihe von Fällen Lösungen in geschlossener Form. In dieser Weise wird zunächst die Theorie der ebenen Kerbwirkung für verschiedene Kerben bei Zug, Biegung und Schub entwickelt, dann die räumliche Kerbwirkung für Umdrehungskerben, wie sie vielfach an Maschinenteilen vorkommen. Das folgende Kapitel behandelt die „prismatische Kerbwirkung" (z. B. Stäbe mit Längsnut). Soweit bleiben die Entwicklungen auf dem Boden der klassischen Elastizitätslehre. Darüber hinaus führt die „Theorie der Spitzkerben", bei der im Kerbgrund (nur dort) ein neues Gedankenmodell zur Anwendung kommt. Den Beschluß bildet der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen und die Aufstellung von geeigneten Nomogrammen.

Das geschilderte Werk bedeutet eine ebenso interessante wie praktisch bedeutende Neuerung auf dem Gebiet der technischen Elastizitätslehre.

L. Schiller

Clemens Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 3. Bd. II. Teil. Quantentheorie. VII und 510 S. Mit 88 Abb. Berlin 1937. Walter de Gruyter u. Co. RM 26.—, geb. RM 28.—.

Mit dem Erscheinen dieses Teilbandes liegt nunmehr das ganze Werk fertig vor: eine für den Anfänger geeignete, ausführliche, die Schwierigkeiten sorgfältig und schrittweise überwindende Darstellung, geschrieben aus einer großen Erfahrung heraus und mit wohlüberlegter Beschränkung in der Darstellung schwierigerer Dinge, zugleich experimentelle und theoretische Entdeckungen in ihrem Zusammenspiel aufzeigend.

Auch dieser Band erfreut den Leser aus den gleichen Gründen; er ist dabei etwas knapper gefaßt als die vorangehenden; aber doch mit Behandlung der für den Anfänger gewöhnlich bestehenden Schwierigkeiten und (dafür muß man dem Verfasser besonders dankbar sein) unter ausführlicher Besprechung aller wichtigen (experimentellen und theoretischen) Umstände. Selbstverständlich kann eine solche Einführung nicht auch alle Fragen, die der Fortgeschrittene an die Quantentheorie stellt, beantworten und die tiefer liegenden Schwierigkeiten, die er hat, beseitigen.

Das Versagen der klassischen Physik wird in eindrucksvoller Weise deutlich gemacht; eine ähnliche lehrbuchartige, ausführliche Beschreibung der entscheidenden Versuche und Gedanken gibt es wohl nicht. Der Anwendung der Bohrschen Theorie des Atoms ist großer Raum gewidmet; der im Vorwort gegebenen Begründung dafür möchte man hinzufügen, daß der im Bohrschen Korrespondenzprinzip angegebene Weg, nämlich darauf zu achten, wie die Forderungen der Quantentheorie mit den bewährten Gesetzen der anschaulichen Naturbeschreibung zu vereinigen seien, nicht nur damals in die richtige Richtung führte, sondern auch heute noch zum Verständnis der vollendeteren Quantenmechanik (als einer Verschärfung des Korrespondenzprinzips) unerläßlich scheint. Hier möchten vielleicht manche eine stärkere Hervorhebung der bleibenden Züge in Bohrs Theorie wünschen und eine Zurückdrängung der vorläufigen (damals Bohr gar nicht so wichtigen) Fassungen, wie etwa die Quantelung des Phasenintegrals. Ihnen wird auch die Darstellung der Leistungen und Schwächen des Bohrschen Modells (S. 236) nicht ganz glücklich scheinen, indem die angegebenen Einwände sich gegen besondere, etwas verfrühte Ansätze und nicht gegen das Wesentliche des Bohrschen Verfahrens richten. Auch in den Abschnitten, die das Bohrsche Modell anwenden, ist stets ausführlich auf die wichtigen experimentellen Entdeckungen Bezug genommen.

Der Übergang zur vollendeteren Fassung der Quantentheorie, der historisch auf zwei Wegen erfolgte, der Entdeckung der Wellennatur der Materie und der durch die allgemeinen Eigenschaften der Spektren geleiteten Verschärfung des Korrespondenzprinzips, wird hier an die Materiewellen angeschlossen. Das hat sicher den Vorteil, daß der Leser rasch zur Schrödingergleichung kommt und zu einer praktischen Handhabung der Quantenmechanik in Fragen des Baues der Materie. Allerdings klafft dabei eine (dem Verfasser sicher sehr bewußte) gedankliche Lücke zwischen der De Broglieschen Welle als einem anschaulichen Vorgang und der (für ein Teilchen im gewöhnlichen Raum, für mehrere Teilchen im Raum aller Koordinaten gültigen, in allen Fällen aber Unanschauliches sagenden) Schrödingergleichung. Die Rechtfertigung dieses Überganges wird dann wesentlich aus dem Erfolg hergenommen, während die an das Korrespondenzprinzip und seine Verschärfung anschließenden Gedankengänge diese Rechtfertigung auch aus der inneren Folgerichtigkeit ziehen (vgl. etwa das Buch von Jordan); doch wäre dieser Weg viel schwieriger geworden.

In den letzten Kapiteln werden, jetzt auch gelegentlich mehr berichtend, schwierigere Fragen behandelt: die Rolle der Operatoren, die Matrizen, Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik, Dispersion und die relativistische Verallgemeinerung der Wellenmechanik durch Dirac. Auch diese schwierigen Dinge sind immer so dargestellt, daß der Anfänger sie verstehen kann.

Etwas schade ist es, daß noch die alten Werte der Konstanten e und h benutzt sind, statt $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ e.s.E. und $h = 6{,}60 \cdot 10^{-27}$ erg sek.

Neben dem tiefen Einblick in die wesentlichen Zusammenhänge des Gebietes ist vor allem auch die sorgfältige Abfassung und Durchführung aller einzelnen Überlegungen und die kritische Darstellung der wichtigsten Stufen der geschichtlichen Entwicklung der Experimente und der Theorie zu begrüßen. Für die sehr große Mühe, die der Verfasser hier nicht gescheut hat, sind ihm sicher alle Leser mit vollem Herzen dankbar.

F. Hund

Nachrichten

Prüfung von Gummi. Beim Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik (DVM) wurden die Normblattentwürfe 3551 — 3554 — 3556 — 3557 — 3558 — 3559 — 3560 — 3568, welche die Vorschriften zur Durchführung der chemischen Untersuchungen von Gummi, die Beschreibung der Geräte und die Auswertung der Ergebnisse behandeln, ausgearbeitet. Die Entwürfe können bei der Geschäftsstelle des DV Materialprüfung, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40, bezogen werden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. II. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.